Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

J. M. van Bemmelen-Leiden, W. Biltz-Clausthal, B. Brauner-Prag, H. Le Chatelier-Paris, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, W. Crookes-London, C. Engler-Karlsruhe, Franz Fischer-Berlin, F. A. Gooch-New Haven, Conn., F. Haber-Karlsruhe, W. Hempel-Dresden, E. Heyn-Charlottenburg, J. H. van't Hoff-Berlin, K. A. Hofmann-München, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, F. Kehrmann-Genf, N. S. Kurnakow-St. Petersburg, K. Kraut-Hannover, F. W. Küster-Charlottenburg, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, W. Muthmann-München, F. Mylius-Charlottenburg, W. Nernst-Berlin, Th. W. Richards-Cambridge, Mass., H. E. Roscoe-London, A. Rosenheim-Berlin, O. Ruff-Danzig, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, R. F. Weinland-Tübingen, L. Wöhler-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann in Göttingen und **Richard Lorenz** in Frankfurt a. M.

Siebenzigster Band.

Mit 59 Figuren im Text und 5 Tafeln.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1911.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1.

Ausgegeben am 11. Februar 1911.

Seite

Gregory Paul Baxter und Harold Canning Chapin, Revision des Atomgewichtes von Neodym. Mit 2 Figuren im Text. (23. November 1910.) 1

Gregory Paul Baxter, Revision der Atomgewichte von Silber und Jod. Zweite Mitteilung. (23. November 1910.) 34

Otto Ruff und Leopold Hecht, Über die Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff. Mit 4 Figuren im Text. (5. Dezember 1910.) 49

W. Herz, Löslichkeitsstudien. (27. November 1910.) 70

Heft 2.

Ausgegeben am 6. März 1911.

Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker, Über die Basizität einiger Heteropolysäuren. III. Mitteilung. (28. Dezember 1910.) 73

Emanuel Glatzel, Über das normale Bariumorthosulfarsenat $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$. (28. November 1910.) 86

Karl Jellinek, Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit-Wasser. Mit 9 Figuren im Text. (5. Januar 1911.) 93

Max Gröger, Über Zinkchromate. Mit 2 Figuren im Text. (21. Dezember 1910.) 135

Hartwig Franzen und Hubert L. Lucking, Über die Hydrazinate einiger Metallsalze. II. Mitteilung. (18. Januar 1911.) 145

G. J. Petrenko und A. S. Fedorow, Über die Legierungen des Silbers mit Cadmium. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (27. Dezember 1910.) 157

W. Herz, Umsetzungen von Merkurochlorid. (10. Februar 1911.) . . . 170

Heft 3.

Ausgegeben am 10. April 1911.

Gunnar Starck, Eine neue Methode zur quantitativen Fluorbestimmung. (1. Dezember 1910.) 173

William Edward Barlow, Die binären und ternären Legierungen von Cadmium, Wismut und Blei. Mit 11 Figuren im Text. (27. Dezember 1910.) 178

228845

Seite

F. Mylius, Quantitative Goldanalyse mit Äther. Mit 7 Figuren im Text. (30. Januar 1911.) 203

Jos. Hanuš und O. Kallauner, Die Einwirkung des Wasserstoff- und Natriumsuperoxyds auf Wismutsalze. Mit 1 Figur im Text. (31. Jan. 1911.) 232

Wilhelm Geibel, Über einige elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetall-Legierungen. II. Mit 9 Figuren im Text. (26. Januar 1911.) 240

Hans Reckleben und Johannes Scheiber, Über den Nachweis des festen Wasserstoffantimons. (9. Februar 1911.) 255

Hans Reckleben und Johannes Scheiber, Versuche zum Nachweis eines festen Wasserstoffantimons. (9. Februar 1911.) 275

Jos. Hanuš und Arn. Soukup, Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure. (31. Januar 1911.) 282

F. A. Gooch und I. P. Feiser, Die Bestimmung von Silber durch elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Oxalatlösung. (10. Febr. 1911.) 294

Hippolyte Copaux, Die Konstitution der Metawolframate (Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Rosenheim und F. Kohn). (1. Februar 1911.) 297

Heft 4.

Ausgegeben am 3. Mai 1911.

P. Lebedew, Schmelzversuche an einigen Bisilikaten. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (1. Januar 1911.) 301

Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson und Victor Cobb, Revision des Atomgewichtes von Eisen. III. Mit 1 Figur im Text. (10. Februar 1911.) 325

Gregory Paul Baxter und Thorbergur Thorvaldson, Revision des Atomgewichtes von Eisen. IV. (10. Februar 1911.) 348

N. Baar, Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel, Mangans mit Thallium und des Calciums mit Magnesium, Thallium, Blei, Kupfer und Silber. LXXVI. Mit 7 Figuren im Text und 1 Tafel. (18. Februar 1911.) 352

Roger C. Wells, Empfindlichkeit der kolorimetrischen Bestimmung von Titan. (8. Februar 1911.) 395

F. A. Gooch und C. N. Boynton, Die Trennung und Bestimmung von Barium neben Calcium und Magnesium durch Einwirkung von Acetylchlorid in Aceton auf die gemischten Chloride. (10. Februar 1911.) 400

Béla von Howáth, Studien über das Tellur. I. (15. März 1911.) . . . 408

A. Gutbier und C. J. Obermaier, Über Halogenoauriate des Äthylen- und Propylendiammonius. (12. März 1911.) 414

Arthur Rosenheim, Die Konstitution der Metawolframate und Wolframsäureborate. IV. Entgegnung an Herrn H. Copaux. (22. Februar 1911.) 418

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 70.

Revision des Atomgewichtes von Neodym.

1. Mitteilung: Die Analyse von Neodymchlorid.

Von

Gregory Paul Baxter und Harold Canning Chapin.[1]

Mit 2 Figuren im Text.

Einleitung.

Untersuchungen über die seltenen Erden sind immer besonders anziehend wegen der ungewöhnlichen chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Stoffe, ihrer eigenartigen Beziehungen zum periodischen System und insbesondere wegen der wichtigen Rolle, die einige von ihnen in der künstlichen Beleuchtung spielen. Sicherlich nimmt jede Untersuchung, bei der eine der seltenen Erden in annähernd reinem Zustande dargestellt werden mufs, längere Zeit in Anspruch, wenn sie nicht gar äufserst zeitraubend ist. Sogar der Beweis für die Reinheit eines Präparates ist durchaus nicht leicht zu erbringen. — Die wichtigsten Führer bei der Bestimmung der Reinheit des Materiales sind Absorptions- und Emissionsspektrum sowie die Atomgewichte gewesen. Für die quantitative Bestimmung der Reinheit sind die Atomgewichte vielleicht noch häufiger benutzt worden als irgend eine andere Probe. Aus diesem Grunde sowohl wie aus theoretischen Überlegungen ist eine genaue Kenntnis des Atomgewichtes der seltenen Erden sehr erwünscht.

Die Atomgewichte gewisser Glieder dieser Gruppe haben in besonders hohem Mafse die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt; so sind diese Zahlen für Cer und Lanthan öfter untersucht worden als die für Eisen. Trotzdem sind wegen der ungewöhnlichen Schwierigkeiten bei der Herstellung von reinem Material sowie wegen der mühevollen analytischen Aufgaben die Bestimmungen der Atomgewichte der seltenen Erden wahrscheinlich von geringerem Genauigkeitsgrade als die der gewöhnlichen Elemente.

Von den sich immer wiederholenden Methoden, die bisher zur Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden gedient haben, sind die folgenden von besonderer Wichtigkeit.

[1] Aus den Proc. Amer. Acad. ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

Analyse der Oxalate (Stolba).[1] Im getrockneten Oxalat wird das Oxyd durch Verglühen bestimmt, während man die Oxalsäure durch Titration mit Permanganat ermittelt. Die vollständige Analyse des Salzes ist notwendig wegen einer stets vorhandenen unbekannten Menge Kristallwasser, selbst in dem getrockneten Salz. Gibbs[2] hat gezeigt, dafs es wegen der Unregelmäfsigkeit des Wassergehaltes notwendig ist, die ganze Oxalatprobe, die für die Analyse dienen soll, sorgfältig zu zerreiben, um Homogenität des Materiales sicher zu stellen. Überdies haben Baxter und Griffin[3] und Baxter und Daudt[4] den Nachweis erbracht, dafs die Fällung des Oxalats in sauerer Lösung erfolgen mufs, da in neutraler oder alkalischer Lösung die Oxalate der Alkalien und des Ammoniums in beträchtlichen Mengen durch die Oxalate der seltenen Erden mit niedergerissen werden. Brauner[5] hat gefunden, dafs in einigen Fällen das Oxalat in Berührung mit Wasser der Hydrolyse unterliegt, obgleich die Gröfse des letzteren Fehlers zweifelhaft ist. Trotz dieser Schwierigkeiten ist das Oxalatverfahren leicht auszuführen und wahrscheinlich das zufriedenstellendste, wo es sich nur um Näherungswerte handelt.

Analyse der Sulfate. Die Sulfate sind für Atomgewichtsbestimmungen in verschiedener Weise verwendet worden. Bahr und Bunsen[6] benutzten zuerst das Verfahren, gewogene Mengen Oxyd in Schwefelsäure zu lösen und nach dem Vertreiben der überschüssigen Säure das Sulfat zur Wägung zu bringen. Durch Verglühen der Oxalate ist es zweifellos möglich, die Oxyde in sehr hohem Reinheitsgrade herzustellen, wenn grofse Sorgfalt darauf verwendet wird, sie vor Zutritt von Feuchtigkeit oder Kohlendioxyd zu schützen, besonders bei Elementen, die nur dreiwertig auftreten. Die Herstellung des Sulfats in völlig neutralem Zustande ist eine viel schwierigere Aufgabe, weil es Wasser und Schwefelsäure zurückhält, wenn die Temperatur des Erhitzens niedrig ist, und weil bei höheren Temperaturen unter Zersetzung leicht Verluste von Schwefelsäure eintreten. Die Untersuchungen von Bailey,[7] Krüss,[8]

[1] Sitzungsber. böhm. Ges., Dez. 1878.
[2] *Proc. Amer. Acad.* **28** (1893), 261.
[3] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1684.
[4] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 563.
[5] *Trans. Chem. Soc.* **81** (1902), 1266.
[6] *Lieb. Ann.* **137** (1866), 5.
[7] *Trans. Chem. Soc.* 51 (1887), 683.
[8] *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 46.

Jones,[1] Brauner,[2] Wild,[3] Brill[4] und Holmberg[5] haben diese Angelegenheit noch nicht völlig aufgeklärt.

Die Schwierigkeit, ein wasserfreies und doch neutrales Sulfat zu erhalten, findet sich wieder bei dem Verfahren, die Sulfate zu Oxyd zu verglühen. Überdies ist es wahrscheinlich, dafs das durch Glühen aus Sulfat hergestellte Oxyd Spuren von Schwefelsäure enthält.[6]

Eine dritte Methode, bei der Sulfate verwendet werden, bedingt die Bestimmung des Wassers in dem Sulfat-8-Hydrat. Hier trifft die Schwierigkeit, die Kristalle frei von eingeschlossener Mutterlauge zu erhalten, zusammen mit der Aufgabe, eine vollkommene Entwässerung zu erreichen.

Analyse der Chloride. Die Analyse der Chloride ist nur wenig benutzt worden wegen deren Neigung zur Bildung unlöslicher basischer Verbindungen während des Trocknens. Matignon[7] hat gezeigt, dafs bei langsamer und sorgfältiger Entwässerung in trockenem Chlorwasserstoffgas diese Schwierigkeit überwunden werden kann, und dafs man dann ein vollkommen lösliches Produkt erhält, selbst wenn das Salz geschmolzen ist. Da nun die Genauigkeit, womit Halogensalze durch Fällung mit Silber analysiert werden können, sehr grofs ist, so mufs man dies Verfahren als eins der besten für Atomgewichtsbestimmungen bezeichnen. Bei der Prüfung der Anwendbarkeit dieser Methode wählten wir Neodymchlorid für die Untersuchung, da die Neodymverbindungen in verhältnismäfsig reinem Zustande leicht in grofsen Mengen zu beschaffen sind. Überdies kann das Neodym abweichend von dem ihm nahe verwandten Praseodym nicht leicht anders als dreiwertig auftreten.

Geschichtliches. Das Atomgewicht des Neodyms ist bereits vielfach mit abweichenden Ergebnissen bestimmt worden. Dies Element und Praseodym, die andere Komponente des alten Didyms, wurden zuerst durch fraktionierte Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate durch Auer von Welsbach[8] i. J. 1885 getrennt. Er

[1] *Amer. Chem. Journ.* **28** (1902), 31.
[2] *Trans. Chem. Soc.* **81** (1902), 1248.
[3] *Trans. Chem. Soc.* **38** (1904), 195.
[4] *Trans. Chem. Soc.* **47** (1905), 464.
[5] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 124.
[6] Brauner, l. c. S. 1263.
[7] *Compt. rend.* **133** (1901), 289; **140** (1905), 1182.
[8] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **92** (1885), 317.

bestimmte ihr Atomgewicht nach Bunsens Verfahren der Umwandlung von Oxyd in Sulfat, verwechselte aber scheinbar seine Ergebnisse bei der Veröffentlichung, worauf zuerst Brauner aufmerksam machte, da er den Wert 140.8 für Neodym 143.6 für Praseodym angab.

Im Jahre 1898 erhielt Brauner[1] durch Verwandlung von Oxyd in Sulfat den Wert 143.6 für Neodym. Hierin hatte er eine Korrektur für eine Verunreinigung von 2.9% der entsprechenden Praseodymverbindung eingeschlossen, die er durch Vergleich der Intensität der Absorptionsspektra bestimmte.

In demselben Jahr erhielt Boudouard[2] ein Neodympräparat durch Fällung eines unreinen Yttriummateriales mit Kaliumsulfat. Er analysierte das Sulfat durch Umwandlung in Oxyd, offenbar hauptsächlich mehr, um das Element zu identifizieren, als um das Atomgewicht festzustellen; das Ergebnis war 143.0. Ohne Zweifel enthielt sein Material Praseodym, da keine Schritte unternommen waren, um diese unvermeidliche Verunreinigung zu entfernen.

Im Jahre 1898 untersuchte Jones[3] sowohl Neodym wie Praseodym mit einem Material, das durch Kristallisation als Ammoniumdoppelnitrat erhalten war. Cer und Lanthan wurden entfernt durch Fällung als basische Nitrate und eine Korrektur für zurückbleibendes Praseodym wurde erhalten durch Vergleich der Intensitäten der Absorptionsstreifen in den Neodympräparaten mit denen derselben Banden in verdünnten Praseodymlösungen von bekanntem Gehalt. Das Atomgewicht wurde gefunden durch Umwandlung des Oxyds in Sulfat. Der Mittelwert von 12 Analysen, deren Zahlen zwischen 143.46 und 143.62 lagen, war 143.55. Nach Korrektur für den Praseodymgehalt wird dieser Wert 143.60.

1901 veröffentlichte Brauner[4] nach weiterer Reinigung seines ursprünglichen Materiales eine andere Bestimmung, die den Wert 143.89 ergab. Da dies das Ergebnis einer einzigen Analyse ist, und überdies eine Korrektur von zweifelhafter Genauigkeit für die Verunreinigung an Praseodym enthält, so kann dieser Zahl kaum viel Gewicht beigelegt werden.

Auer von Welsbach[5] machte 1903 die Ergebnisse einer

[1] *Proc. Chem. Soc.* **14** (1898), 70; *Chem. News* **77** (1898), 161.
[2] *Compt. rend.* **126** (1898), 900.
[3] *Amer. Chem. Journ.* **20** (1898), 345.
[4] *Proc. Chem. Soc.* **17** (1901), 66.
[5] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **112** (1903), 1037.

weiteren Untersuchung von Neodym und Praseodym bekannt. Sein Material stammte aus einer grofsen Menge von Ammoniumdoppelnitraten, die als Nebenprodukte bei der technischen Extraktion von Lanthan gewonnen waren. Eine lange Reihe fraktionierter Kristallisationen des Ammoniumdoppelnitrates diente zur Befreiung des Neodyms von Praseodym bis auf geringe Spuren. Mit diesem Material, das ohne Zweifel einen hohen Reinheitsgrad besafs, wurden drei Analysen ausgeführt durch Umwandlung von Oxyd in Sulfat nach Bunsen, woraus er die Atomgewichtswerte 144.55, 144.52 und 144.57 erhielt; leider sind keine Einzelheiten der Arbeitsweise angegeben.

Ein Punkt von besonderem Interesse in Verbindung mit den Ergebnissen von Jones und Brauner ist die Beobachtung Auer von Welsbachs, dafs das Absorptionsspektrum von Praseodym beträchtlich durch Lanthan- und Cer-Ammoniumnitrate sowie andere Salze geschwächt wird; ebenso auch durch konzentrierte Salpetersäure, deren Einfluſs bereits in Auer von Welsbachs früherer Mitteilung erwähnt war. Offenbar ist demnach ein quantitativer Vergfeich der Intensität des Spektrums reiner Praseodymsalzlösungen mit dem Spektrum solcher Lösungen, die hauptsächlich die Salze seltener Erden enthalten, nicht zuverlässig.

Feit und Przibylla[1] lösten gewogene Mengen verschiedener seltener Erden in Schwefelsäure und titrierten den Überschufs an Säure unter Anwendung von Methylorange als Indikator zurück. Der Endpunkt wurde durch die rötliche Farbe des Neodymsalzes unscharf; aber diese Schwierigkeit wurde überwunden durch Vergleich mit Lösungen, die dieselben Mengen des Indikators und des neutralen Neodymsalzes enthielten. Ihr Neodymmaterial wurde hergestellt durch fraktionierte Kristallisation der Magnesiumdoppelnitrate. Dieses Präparat zeigte keine Spur der stärksten Absorptionsbanden von Praseodym und Samarium; allerdings betrachteten die Autoren die „hellblaue“ Farbe des Oxyds als besten Beweis seiner Reinheit. Das Resultat für das Atomgewicht des Neodyms war 144.60.

Holmberg[2] wählte nach einer Untersuchung der Salze von 12 organischen Säuren mit seltenen Erden das Metanitrobenzolsulfonat als besonders geeignet für die Reinigung des Neodyms aus,

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 202.
[2] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 83.

und durch 162 Kristallisationsreihen erhielt er 13 Fraktionen, deren Atomgewicht zwischen 144.0 und 145.3 lag. Die reinsten Fraktionen wurden ausgewählt, und das beim Verglühen des Oxalats erhaltene Oxyd wurde gewogen und in Sulfat verwandelt. Die Zahl 144.10 ergab sich als Mittel von 6 Analysen, deren Ergebnisse zwischen 144.03 und 144.15 lagen.

Die internationale Kommission für Atomgewichte hat als wahrscheinlichsten Wert 144.3 gewählt, der das Mittel der neueren Bestimmungen darstellt.

Die Trennung des Neodyms von den anderen seltenen Erden.

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dafs bei der fraktionierten Kristallisation eines Salzes einer Mischung seltener Erden die weniger löslichen Salze sich an den weniger löslichen Enden jeder Reihe von Fraktionen konzentrieren, während die löslicheren Salze sich an den entgegengesetzten Enden der Reihen anreichern. In den meisten Fällen ist es weniger schwierig, eine Erde sehr vollständig von den löslicheren Verunreinigungen zu befreien, als Verunreinigungen zu entfernen, die Neigung haben, sich in den Kristallen anzusammeln. Ein naheliegender, obwohl nicht allgemein erkannter Weg, diese Schwierigkeit zu überwinden, besteht darin, dafs man die Substanz in solchen verschiedenen Formen kristallisiert, dafs die Verunreinigungen, die in dem einen Falle Neigung haben, sich in den Kristallen anzusammeln, im anderen Falle in den Mutterlaugen konzentriert werden, wobei man die Kristallisation in jeder Form so lange fortsetzt, bis die Verunreinigungen, die sich in den Mutterlaugen anhäufen, so vollständig wie möglich entfernt worden sind.

In dem vorliegenden Falle wurde das Material zuerst als Ammoniumdoppelnitrat aus verdünnter Salpetersäure kristallisiert und dann als Nitrat aus konzentrierter Salpetersäure. Nach Auer von Welsbach[1] scheiden sich bei der Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate die Basen in der Reihenfolge: Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Terbium- und Yttriumerden aus, während nach Demarçay[2] bei der Kristallisation von Nitraten aus Salpetersäure die Löslichkeit zuerst mit steigendem Atomgewicht bis zum Gadolinium 157.2 abnimmt und dann wieder zunimmt. Bei der Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate wurde Samarium nebst den stärker

[1] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **112** (1903), 1043.

[2] *Compt. rend.* **122** (1896), 728; **130** (1900), 1021.

löslichen Erden entfernt, während bei der Kristallisation der Nitrate aus Salpetersäure die Löslichkeit der ersten vier der genannten Nitrate sich umkehrt und Lanthan, Cer und Praseodym in die Mutterlaugen hineingehen.

3.5 kg von Neodymammoniumnitrat, das uns Herr H. S. Miner von der Welsbach Light Compagny freundlichst überlassen hatte, dienten als Ausgangsmaterial für die Herstellung der reinen Salze. Die Geschichte dieses Materiales ist etwas unsicher, konnte aber ungefähr folgendermafsen bestimmt werden: Schwedischer Cerit wurde mit Säuren zersetzt, und die seltenen Erden als Oxalate gefällt, woraus man die Oxyde durch Glühen erhielt. Diese Oxyde wurden dann mit Salpetersäure behandelt, und durch Erhitzen der Lösung unlösliches basisches Cersalz hergestellt. Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Yttrium blieben in Lösung. Nach Zusatz von Ammoniumnitrat war das Material ungefähr 150—200 Kristallisationen unterworfen worden. Unsere Behandlung zeigte, dafs es beträchtliche Mengen Lanthan, Cer und Praseodym enthielt, eine geringe Menge von Samarium. Wahrscheinlich waren auch Spuren anderer seltener Erden vorhanden, aber ein Beweis für ihre Gegenwart konnte selbst in den äufsersten Fraktionen des gereinigten Materiales nicht gefunden werden.

Bei der weiteren Reinigung, der wir das Neodymammoniumnitrat unterwarfen, benutzten wir das übliche Verfahren der fraktionierten Kristallisation: das ganze Material (1) wurde kristallisiert und die Kristalle (2) wurden von der Mutterlauge (3) getrennt. Die Kristalle löste man dann wieder und liefs abermals kristallisieren; die erhaltenen Kristalle bezeichnete man mit (4) und die Mutterlauge mit (5). Die Mutterlauge (3) wurde zur Kristallisation eingedampft, und die Kristalle mit (5) vereinigt, während die Mutterlauge mit (6) bezeichnet wurde; dies Verfahren kann unbegrenzt fortgeführt werden. Nach den ersten wenigen Kristallisationsreihen hielt man die Anzahl der Fraktionen in jeder Reihe nahezu konstant zwischen 20 und 25, und liefs die verschiedenen Fraktionen in ihrer Gröfse nicht sehr wechseln. In der Regel liefs man die Lösungen durch Abkühlung ohne Kristallisation übersättigt werden, dann impfte man sie mit sehr kleinen Kristallen des reinsten Neodyms, das zur Verfügung stand, und liefs sie über Nacht ungestört stehen, um durch Bildung grofser Kristalle die Entfernung der Mutterlauge zu erleichtern. Im Hinblick auf die besondere Arbeit und die erforderliche Zeit ist das Trocknen der Kristalle in der

Zentrifuge nur von geringem Vorteil, wo die Zusammensetzung von Kristallen und Mutterlaugen so wenig wie in diesem Falle ver-

Kristallisation der Ammonium doppelnitrate aus verdünnter Salpetersäure.

Fig. 1.

schieden ist; dies Verfahren wurde deswegen nicht angewendet. Wenn die Endfraktionen klein wurden, so stellte man sie entweder

zeitweilig beiseite und fügte sie dann zu ähnlichen, später erhaltenen Fraktionen, oder wenn man durch deutliche Farbenunterschiede feststellen konnte, dafs sie beträchtliche Verunreinigungen enthielten, so entfernte man sie vollständig.

Eine graphische Darstellung der Kristallisation der Doppelnitrate ist auf Seite 8 angegeben. In jeder Reihe der Kristallisationen zeigt die niedrigere Zahl immer den weniger löslichen Teil an. Eine Linie, welche nicht eine Endfraktion mit irgend einer Fraktion in der folgenden Reihe verbindet, zeigt an, dafs der betreffende Teil beseitigt wurde.

Als 86 Kristallisationsreihen durchgeführt waren, nahm man Spektrogramme der Absorptionsspektra ausgewählter Fraktionen der letzten Reihe auf, die die Fraktionen 1287—1309 enthielt. Diese Photographien wurden aufgenommen auf Cramers trichromatischen Platten durch einen Spektrographen mit Linsen und Prismen aus Glas; sie reichten von λ 650 bis λ 380. Die Spektra zeigten die Gegenwart von Samarium nur in einigen der löslicheren Fraktionen, nämlich 1306—1309. Praseodym konnte in allen Fraktionen wahrgenommen werden, wenngleich in den löslicheren Teilen davon nur Spuren vorhanden waren.

Um den Fortschritt der Reinigung näher aufzuklären, führten wir Atomgewichtsbestimmungen nach dem Permanganatverfahren[1] mit den Fraktionen 1290, 1299, 1303 und 1305 aus. Das Oxalat fällten wir durch Zusatz einer verdünnten Lösung des Doppelnitrats zu einer verdünnten Lösung eines Überschusses reiner Oxalsäure; den Niederschlag wuschen wir sorgfältig und sammelten und trockneten ihn bei 120—130°. Nach sehr vollständigem Mischen des hochkristallinischen Materiales durch Zerreiben in einem Achatmörser wurden gewogene Mengen des Oxalats durch Verglühen im Platintiegel in Oxyd übergeführt. Andere gleichzeitig abgewogene Mengen löste man in verdünnter Schwefelsäure und titrierte sie mit einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalt. Aus dem Verhältnis $M_2O_3 : 3C_2O_4$ berechnete man das Atomgewicht.

Die Fraktionen 1299—1305 waren offenbar sehr nahe gleich und wahrscheinlich nahezu rein, während die Fraktion 1290 offenbar 10% Praseodym, Cer und Lanthan enthielt.

Bei diesem Punkte wurde die Fraktion 1302, die im ganzen die reinste dieser Reihe zu sein schien, für eine sorgfältige Prüfung und

[1] Siehe S. 2.

Fraktion	% Nd_2O_3	% C_2O_4	Atomgewicht
1290	0.5334	0.4193	
	0.5334	0.4194	
		0.4195	
	Mittel: 0.5334	0.4194	143.9
1299	0.5454	0.4274	
	0.5452	0 4281	
		0.4278	
		0.4279	
	Mittel: 0.5453	0.4278	144.3
1303	0.5412	0.4258	
	0.5412	0.4258	
	Mittel: 0.5412	0.4258	143.8
	0.5391	0.4217	
	0.5390	0 4228	
		0.4218	
		0.4221	
	Mittel: 0.5390	0.4221	144.6
	0.5379	0.4212	
		0.4212	
	Mittel: 0.5379	0.4212	144.6
	Mittel der zweiten u. dritten Werte		144.6
1305	0.5447	0.4269	
	0.5448	0.4272	
		0.4272	
		0.4269	
	Mittel: 0.5448	0.4271	144.4
	0.5414	0.4236	
		0.4242	
	Mittel: 0.5414	0.4239	144.6
		Mittel:	144.5

Analyse beiseite gesetzt. Fraktionen 1303—1309, die die Hauptmenge des verbleibenden Samariums und der Yttererden enthielten, wurden gleichfalls von den anderen getrennt und dann fuhr man in der Fraktionierung fort wie vorher.

Eine weitere Anhäufung von Samarium konnte nicht beobachtet werden, nachdem noch 17 Kristallisationsreihen ausgeführt waren, als man die löslichsten Fraktionen der 103. Reihe spektrographisch prüfte. Trotzdem wurden die beiden löslichsten Frak-

tionen 1615 und 1616 verworfen, und die nächste 1614, benutzte man zur folgenden Analyse.

Die Schärfe, mit der das Samarium aus dem Neodym durch Kristallisation der Ammoniumdoppelnitrate entfernt werden kann, ist überraschend im Vergleich mit der Schwierigkeit bei der Entfernung der letzten Spuren von Praseodym auf demselben Wege. Nach der Entfernung von nur 8 Fraktionen, nämlich 1302—1309, deren letzte verhältnismäfsig reich an Samarium war, konnte nach 17 Kristallisationsreihen kein zurückbleibendes Samarium mehr aufgefunden werden. Als andererseits die Fraktionen 1303—1309 unter sich weiter fraktioniert kristallisiert wurden, fand sich, dafs in der wenigst löslichen Fraktion der 14. Reihe nach später zu beschreibenden spektrographischen Schätzungen ungefähr 0.5 % Praseodym vorhanden waren. Auf demselben Wege fand man, dafs Fraktion 1302, die mehr Praseodym enthielt als irgend eine andere der 7 Fraktionen, nur 0.2 % dieser Verunreinigung enthielt. Demarçay[1] und Feit und Przibylla[2] haben die Tatsache betont, dafs Neodym und Samarium mit gleicher Leichtigkeit als Magnesiumdoppelnitrate getrennt werden können.

An diesem Punkt schien es ziemlich sicher zu sein, dafs praktisch alle löslicheren Verunreinigungen an seltenen Erden entfernt waren, während die Gegenwart von Praseodym noch in den Absorptionsspektren aller Fraktionen erkannt werden konnte. Zur Entfernung des Praseodyms und auch des etwa noch vorhandenen Cers und Lanthans wurde demnächst die Kristallisation der Nitrate aus konzentrierter Salpetersäure in Angriff genommen, da bei diesem Verfahren diese Elemente sich alle in den Mutterlaugen anhäufen.[3]

Das Ammoniumnitrat wurde aus den verschiedenen Fraktionen durch Eindampfen und Glühen entfernt, worauf man konzentrierte Salpetersäure zusetzte und die Kristallisation durch 67 Reihen durchführte. Es wurde dieselbe Numerierung fortgeführt, nur kehrte man die Ordnung der 103. Reihe um, um der weniger löslichen Fraktion wie vorher die niedrigere Nummer zukommen zu lassen; 1613 wurde 1613a und 1596 wurde 1630. Während dieser 67 Reihen wurden am weniger löslichen Ende keine Fraktionen beseitigt, während die letzten Mutterlaugen häufig entfernt wurden. So mufste sich ein weniger lösliches Nitrat als das des Neodyms in der letzten Kristall-

[1] *Compt. rend.* **130** (1900), 1021.
[2] l. c., S. 207.
[3] Demarçay, l. c.

fraktion der letzten Reihe ansammeln. Eine graphische Darstellung dieser Behandlungsweise folgt.

Die Fraktionen der letzten Reihe 2923—2945 wurden dann durch Fällung als Oxalat aus saurer Lösung und Verglühen des Oxalates in Oxyd verwandelt. Die verschiedenen Fraktionen der

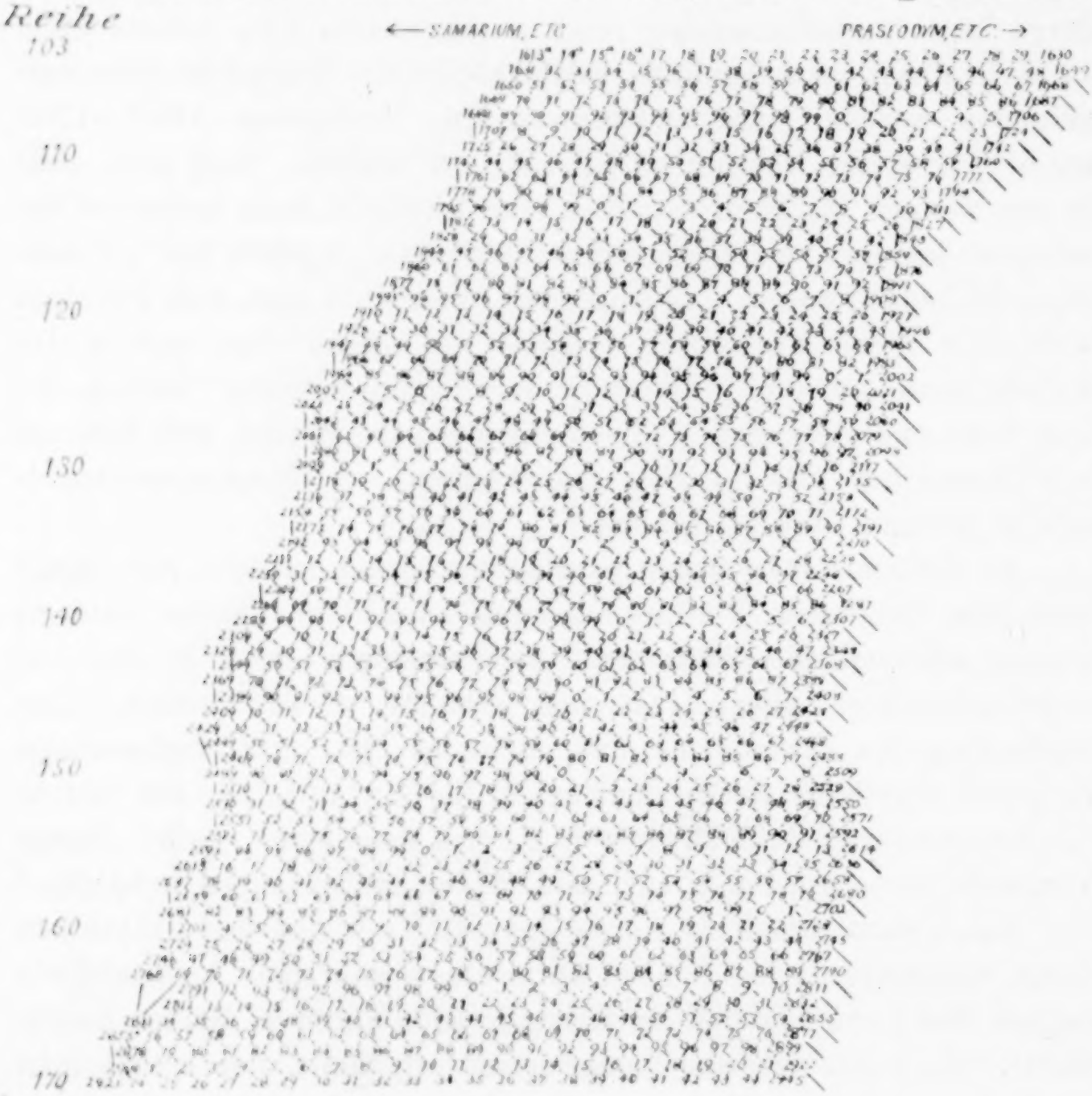


Fig. 2.

Oxyde waren alle von derselben lila oder blauen Farbe. Wir konnten keinen Unterschied in der Färbung von Oxyden feststellen, die aus Fraktionen stammten, welche im wesentlichen frei von Praseodym waren, und solchen, die mehrere Zehntel Prozent dieser Verunreinigung enthielten.

Die Endfraktionen wurden demnächst einer sorgfältigen vergleichenden spektrographischen Prüfung unterworfen, wobei man

sich grofse Mühe gab, um die Versuchsbedingungen für alle Fraktionen möglichst gleich zu machen. Ein Gramm jeder dritten Fraktion löste man in Salpetersäure, verdampfte den Überschufs der Säure und verdünnte die Lösungen auf das gleiche Volumen von ungefähr 5 ccm. Es wurden Photographien der Absorptionspektra aufgenommen, wobei die Lösungen in Reagenzröhren von gleichem Durchmesser enthalten waren, und verschiedene Expositionszeiten benutzt wurden. Das Samariumband λ 401 war nur in Fraktion 2923 schwach sichtbar. Dies ist jedoch nicht überraschend, da, wie vorher angegeben ist, keine Fraktion von dem weniger löslichen Ende der Reihen im Laufe aller 67 Kristallisationsreihen aus konzentrierter Salpetersäure beseitigt worden war. Praseodym konnte nicht aufgefunden werden in den Fraktionen 2923—2932, aber das stärkste Absorptionsband λ 444 erschien mit regelmäfsig zunehmender Intensität in den Fraktionen 2935—2944.

Um zu finden, wie viel Praseodym auf diese Weise festgestellt werden kann, und um gleichzeitig die Menge des Praseodyms in den letzteren Fraktionen zu schätzen, wurden Spektrogramme auf derselben Platte und mit derselben Expositionszeit aufgenommen von den Spektren der meisten vorher geprüften Lösungen sowie von anderen ähnlich hergestellten Lösungen der Fraktionen 1302 uud 1614, die in früheren Stadien der Fraktionierung entfernt worden waren. Zu einer Lösung der Fraktion 2926, in der beim ersten Photographieren Praseodym nicht aufgefunden werden konnte, wurde 0.1% Praseodymoxyd in Lösungen zugesetzt, und die ursprüngliche Konzentration durch Eindampfen wieder hergestellt. Das Absorptionsspektrum dieser Probe photographierte man auf dieselbe Platte und sodann wieder, nachdem der Praseodymgehalt auf 0.2, 0.5, und 1.0% erhöht war. Auf dem Negativ war der erste Zusatz von 0.1% deutlich zu erkennen. Hieraus konnte geschlossen werden, dafs die Fraktionen 2923—2932 eine geringere Menge Praseodym als diese enthielten. Diese Annahme kann kaum aus dem Grunde bestritten werden, dafs eine beträchtliche Menge von Praseodym in Fraktion 2926 durch den relativ kleinen Zusatz in die Grenzen der Auffindbarkeit gebracht worden wäre, da die Intensität der Praseodymbanden proportional dem der ursprünglichen Lösung zugesetzten Praseodym zu wachsen scheint.

Da diese Mafslösungen und die anderen Flüssigkeiten sich, abgesehen vom Praseodymgehalt, nur wenig voneinander unterschieden, so konnte man von Lösungen, die ein Praseodymspektrum

gleicher Intensität gaben, mit Sicherheit annehmen, dafs sie dieselbe Menge dieser Verunreinigung enthielten. Die Ergebnisse des Vergleiches der verschiedenen Spektrogramme sind die folgenden

Fraktion	2935	2938	2941	2944	1302	1614
% Pr	0.05	0.1	0.2	0.5	0.2	0.15

Da 0.1% Praseodym das Atomgewicht von Neodym nur um 0.004 einer Einheit erniedrigt, so waren die reinen Fraktionen offenbar so rein, als es die Zeit wert war, sie herzustellen. Keine von ihnen war aller Wahrscheinlichkeit nach frei von Praseodym. In der Tat zeigte subjektive spektroskopische Prüfung beider Fraktionen 2929 und 2931 bei sehr starker Absorption, dafs sie merkliche Mengen dieser Verunreinigung enthielten.

Man hat guten Grund anzunehmen, dafs Cer- und Lanthannitrat, die in konzentrierter Salpetersäure löslicher sind als Praseodymnitrat aus dem Neodym noch vollständiger entfernt waren als Praseodym. Ein Beweis für diesen Punkt ist schwieriger zu erbringen als beim Praseodym, weil Cer und Lanthan im sichtbaren Spektrum keine Absorptionsbanden zeigen. Die folgende Prüfung auf Cer wurde mit Fraktion 2944 ausgeführt, die 0.5% Praseodym enthielt. Das Hydroxyd fällte man durch Zusatz von überschüssigem Natriumhydroxyd, und nach dem Auswaschen durch Dekantieren behandelte man es eine Zeitlang mit gesättigtem Chlorwasser. Eine geringe Menge von ungelöstem Hydroxyd filtrierte man ab und löste sie in Salpetersäure. Zu der fast neutralen Lösung setzte man eine hinreichende Menge von Calciumhypochloritlösung, so dafs eine kleine dauernde Fällung entstand. Dieser Niederschlag war rötlich, ohne jede Gelbfärbung. Dieselbe Lösung gab nach Zusatz einer Spur Cer bei der Prüfung mit Hypochlorit wie vorher einen Niederschlag, der deutlich die charakteristische gelbe Farbe von Cerihydroxyd zeigte. Fraktion 2944 war offenbar beinahe, wenn nicht vollständig, frei von Cer, und die weniger löslichen Fraktionen dieser Reihen müssen noch reiner gewesen sein.

Das Absorptionsspektrum der wässerigen Lösungen von Neodymsalzen.

Das Absorptionssepktrum von zwei der reinsten Fraktionen, 2929 und 2931, wurde subjektiv mit einem Hilgerschen Wellenlängenspektroskop untersucht. Wenn auch keine sehr grofse Genauigkeit für diese Messungen beansprucht werden kann, so ist es doch wahrscheinlich, dafs die Werte bis auf 1 Millionstel Millimeter genau

sind, denn das Spektroskop besitzt eine fast 10 mal so grofse Genauigkeit für Wellenlängen in der Nähe von λ 500.

In der ersten Spalte der folgenden Tabelle sind die Werte für die Absorptionsmaxima enthalten, die man bei der allmählichen Verdünnung sehr konzentrierter schwach saurer Lösungen der Nitrate erhielt; jeder Wert wurde in den verdünntesten Lösungen gemessen, in denen das betreffende Band beobachtet werden konnte. Die Spektren der beiden Fraktionen waren identisch.

Das Band λ 580 kann nur bei gewissen mittleren Konzentrationen erkannt werden, während das Band λ 547 nur in sehr konzentrierten Lösungen sichtbar ist. Das Praseodymband λ 444 war gleichfalls nur schwach sichtbar in den konzentrierten Lösungen. Die beiden Banden λ 580 und λ 547 verschwinden, wenn das Nitrat in Chlorid verwandelt wird; im übrigen haben Nitrat und Chlorid ihre Maxima im wesentlichen in derselben Lage, obwohl die relativen Intensitäten der Banden in den beiden Fällen etwas verschieden sind.

Die 2., 3. und 4. Spalte der nachstehenden Tabelle gibt die entsprechenden Messungen von Forsling an Holmbrgs Neodympräparat,[1] von Rech an Mutmanns Präparat[2] und von Auer von Welsbach an seinem eigenen Material[3] wieder. Die letzteren Zahlen sind den Zeichnungen entnommen, die allein von Auer veröffentlicht worden sind, und da bei diesen nun zwei persönliche Fehler mitwirken, so sind sie weniger genau als die anderen. Weil sie jedoch an sehr sorgfältig hergestelltem Material erhalten wurden, so müssen sie in jedem Falle Zahl und allgemeine Lage der Banden des Neodymspektrums wiedergeben. Rech Messungen, die mit einem weniger sorgfältig gereinigtem Material ausgeführt sind, umfassen Linien, die dem Praseodymspektrum angehören und möglicherweise auch anderen Elementen.

Während einige dieser Banden scharf sind, und in Lösungen verschiedener Konzentration in derselben Lage erscheinen, verschwimmen andere allmählich an den Rändern, und bisweilen werden ihre Maxima durch Konzentrationsänderungen verschoben. Infolgedessen mufs die mangelhafte Übereinstimmung in der genauen Lage der Banden in vielen Fällen lediglich auf Unterschiede in den Bedingungen der Beobachtungen zurückgeführt werden. Überdies benutzten Forsling und Rech Chloridlösungen, während Auer von Welsbach und die

[1] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 83.

[2] *Zeitschr. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie* **3** (1906), 411.

[3] Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien **112** (1903), 1037.

Baxter u. Chapin Fraktion 2929 und 2931 (1909)	Forsling und Holmberg (1907)	Rech und Muthmann (1906)	Auer von Welsbach (1903)
			745—725
689	689.5		687
679	677.5	679.6	678
673	672.0	670.8	673
636	636.0	636.6	635
628	627.8	628.6	629
625	625.4	624.8	626
622	621.7	622.2	622
587		586.5	
583		583.2	583
580		580.8	
578	578.8—578.0	578.5	579
575	575.4	575 4	576
574	573.5	573.6	575
571	571.6	571.7	572.5
547			567.5
531	532.3	532.0	532
525		525.4	525
521	521.6	522.2	522.7
520	520.4	520.5	521
		514.5	
512	512.4	512.2	511.7
509	508.7	508.9	508.3
487	489.0—486.0	488.0	
480	479.9	479.8	
475	474.8—474.2	475.4	475.4
469	468.7	469.0	469.6
461	461 0	461.1	461
444 Pr		444.2	
		434.2	
433	433.0	432.9	432
		429.5	
		428.1	
427.5	427.1	427.2	426.5
418	418.3	418.2	417.8

Verfasser Nitratlösungen anwandten. Im ganzen ist die Übereinstimmung zwischen den verschiedenen Beobachtungsreihen sehr zufriedenstellend. Die Banden zwischen λ 587 und λ 571 liegen zu nahe beieinander, um anders als unter den günstigsten Verhältnissen unterschieden werden zu können. Das Doppelband λ 575 und λ 574 im besonderen trennt sich nur unter ziemlich beschränkten Be-

dingungen. Das Band bei λ 579 in einer der Auerschen Zeichnungen kann vielleicht die 2 Linien λ 580 und λ 577 darstellen, und wird so von Kayser interpretiert. Auers Band λ 567.5 erscheint sehr schwach in nur einer von seinen 4 Zeichnungen. An diesem Punkt fehlt selbst ein Schatten in einer anderen Zeichnung, die zu einer konzentrierteren Lösung gehört, und in der man infolgedessen erwarten sollte, das Band zu finden. Es ist demnach möglich, dafs sein Auftreten im ersten Druck rein zufällig war. Das Band λ 525 verschwindet in konzentrierten Lösungen in λ 522, und in verdünnter Lösung wird es unsichtbar, so dafs es nicht überraschend ist, wenn Forsling und Holmberg dieses Band nicht beobachteten. Die Bande λ 514.5, die Rech allein anführt, fällt mit keiner bedeutenderen Bande irgend einer anderen seltenen Erde zusammen und konnte auch in keinem unserer Präparate aufgefunden werden. Das Band λ 488, welches Forsling und Rech beobachteten, kann, wie bereits angegeben, nur bei sehr starker Absorption erkannt werden. Dies ist zweifellos der Grund, dafs es von Auer nicht beobachtet wurde.

Gegenwart oder Abwesenheit der wichtigsten Verunreinigungen: Praseodym, Cer, Lanthan und Samarium in unserem besten Material ist bereits besprochen worden. Es bietet einiges Interesse, auch die anderen seltenen Erden mit hervorragenden Absorptionsbanden im sichtbaren Spektrum zu betrachten.[1] Da keine von diesen in wesentlichen Mengen vorhanden sein konnte, so war es natürlich nur möglich, ihre Absorptionsbanden vielleicht in konzentrierten Lösungen aufzufinden. Die ausgesprochene Verbreiterung und das Zusammenfliefsen der Neodymbanden in konzentrierten Lösungen machen die Auffindung von Banden, die Verunreinigungen angehören, schwierig, mit Ausnahme des Falles, dafs sie in Spektralgegenden vorkommen, die von Neodymbanden verhältnismäfsig frei sind. Von den drei starken Erbiumbanden λ 650, λ 540 und λ 522 werden die beiden letzten in konzentrierten Lösungen von Neodym vollständig verdeckt. Das Band λ 650 dagegen findet sich in einer für die Beobachtung günstigen Region, konnte aber auch in den konzentriertesten Lösungen nicht aufgefunden werden. Beim Holmium fallen die drei stärksten Banden λ 639, λ 535 und λ 485 alle in die Grenzen der Neodymbanden bei hohen Konzentrationen. Es fand

[1] Die folgenden Daten sind entnommen den Zeichnungen von Urbain, *Journ. Chem. Phys.* **4** (1906), 31. 105. 232. 321.

sich keine Andeutung der stärksten Bande λ 535 in Lösungen mittlerer Konzentration. Das stärkste Dysprosiumband λ 451, das gerade auf das breite Neodymband λ 484 bis λ 453 fällt, welches sich in unseren konzentriertesten Lösungen zeigte, konnte nicht aufgefunden werden. Das Terbiumband λ 488 fällt praktisch mit dem Neodymband λ 487 zusammen, das bei unseren Präparaten nur bei den höchsten Konzentrationen erschien. Da dies Band in allen Präparaten mit derselben Intensität erschien, so ist es unwahrscheinlich, dafs es durch eine Verunreinigung an Terbium bedingt wird. Das scharfe Thuliumband λ 700 fällt nicht in die Grenzen irgend eines Neodymbandes, und wir konnten keinen Beweis für seine Gegenwart auffinden. Da die Absorption von Europiumlösungen im sichtbaren Spektrum schwach ist, und da alle stärkeren Banden vollständig von den Banden einer konzentrierten Neodymlösung verdeckt werden, so haben wir keinen spektrographischen Beweis für die Abwesenheit dieses Elementes. Es mag hinzugefügt werden, dafs wir auch in den äufsersten Fraktionen unserer Kristallreihen die Gegenwart irgend eines dieser selteneren Elemente nicht nachweisen konnten. Das weitere Studium des Absorptionsspektrums von Neodym wird geplant mit Hilfe eines grofsen Quarzspektrographen, der neuerdings für uns verfügbar geworden ist.

Die Darstellung von Neodymchlorid.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Fraktionen von Neodymchlorid verwandelten wir folgendermafsen in Chlorid: Die Fraktionen 1302 und 1614 lösten wir in Platingefäfsen in der reinsten Salpetersäure, filtrierten die Lösungen und fällten aus saurer Flüssigkeit mit reinster Oxalsäure das Oxalat. Nachdem dieses durch Dekantieren ausgewaschen und auf einem Porzellan-Goochtiegel abgesaugt war, wobei eine kleine Scheibe Filterpapier die Asbestschicht ersetzte, wurde das Salz getrocknet und in einer Platinschale über der Gebläselampe erhitzt. Das Oxyd löste man in einer Quarzschale in Chlorwasserstoffsäure, die mit einem Quarzkühler destilliert war, und das Chlorid kristallisierte man dreimal, indem man jedesmal die Kristalle in Platin-Goochtiegeln in der Zentrifuge trocknete.[1] Zur Erhöhung der Kristallausbeute behandelte man die Lösung bei 0° mit Salzsäuregas, das durch Erwärmen seiner konzentrierten Lösungen hergestellt war,

[1] Baxter, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

und das in die Lösungen durch ein Quarzrohr eingeleitet wurde. Trocknen über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator und Pulvern im Achatmörser vollendete die Vorbereitung für die schliefsliche Entwässerung und Analyse.

Wegen der geringen Materialmenge in jeder Fraktion der Endreihen wurden benachbarte Fraktionen vereinigt. Die schliefslich gemeinschaftlich analysierten Produkte waren 2923—2924, 2926—2927—2928, 2932—2933 und 2936—2937. Der Argwohn, dafs beim Glühen der Oxyde in Platin eine Verunreinigung mit diesem Metall stattfinden könnte, führte zu einer geringen Änderung in der Reinigung dieser Fraktionen. Das ursprüngliche Oxyd wurde in Chlorwasserstoffsäure in einer Quarzschale gelöst und Schwefelwasserstoff, der durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ferrosulfid erzeugt und sorgfältig mit Wasser gewaschen war, wurde in die heifse schwach saure Lösung eingeleitet. In jedem Falle bildete sich ein geringer schwarzer Niederschlag von Platinsulfid. Das Oxalat wurde aus der filtrierten und gekochten Lösung gefällt und wie vorher gesammelt und getrocknet. Beim Verglühen dieses Oxalats benutzten wir eine elektrisch geheizte Quarzmuffel, die uns Herr Dr. H. H. Willard freundlichst zur Verfügung stellte. Da die Temperatur dieser Muffel sehr gleichförmig war, konnte eine niedere Temperatur bei der Zersetzung des Oxalats benutzt werden. Das Zersetzungsprodukt, das man auf diese Weise gewann, enthielt eine grofse Menge Karbonat; es wurde in Chlorwasserstoffsäure in einer Quarzschale gelöst und wie vorher kristallisiert. Die erste Mutterlauge, die bei den Fraktionen 1302 und 1614 schwach gelblich gefärbt war, erwies sich bei den anderen Fraktionen vollständig frei von dieser durch Platin bedingten Färbung.

Die Darstellung von reinem Silber.

Reines Silber wurde hergestellt nach Verfahren, die sich bereits als sehr wirksam erwiesen hatten. Da diese Methoden schon mehrere Male in Arbeiten aus diesem Laboratorium[1] beschrieben sind, wird hier nur eine kurze Übersicht darüber gegeben. Rohes Silber wurde in Salpetersäure gelöst, als Chlorid gefällt, mit alkalischer Invertzuckerlösung reduziert und auf Holzkohle geschmolzen. Nach Reinigung und Abscheuern mit Sand und Ätzen mit Salpeter-

[1] Siehe besonders Richards und Wells, Pub. Carn. Inst. No. 28 (1905), 16; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 472.

säure wurden die Stücke wieder in Salpetersäure gelöst, und das Metall aus der Lösung durch Ammoniumformiat gefällt. Das sorgfältig gewaschene Produkt schmolz man mit einem Gebläse in einem Tiegel von reinstem Kalk. Es folgte sodann die elektrische Abscheidung mit Silbernitrat als Elektrolyt und Lösungsanode von reinem Silber; die elektrolytischen Kristalle schmolz man in reinem Wasserstoff in einem Schiffchen von reinstem Kalk. Die erhaltenen Metallbarren wurden zuerst mit Salpetersäure gereinigt und dann in Stücke geeigneter Gröfse durch eine feine Juweliersäge zerteilt. Nachdem die Stücke so lange mit Salpetersäure geätzt waren, bis ihre Oberfläche von dem Eisen befreit war, das von der Säge stammte, wurden sie sorgfältig mit Ammoniak und reinem Wasser gewaschen und schliefslich auf etwa 300° im Vakuum erhitzt. Das Silber wurde im Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd aufbewahrt.

Reines Silbernitrat bereitete man durch Kristallisation des käuflichen Produktes, bis es frei von Chlorid war. Das bei den Analysen 6, 7, 8 und 15 benutzte Material war ein Teil des Präparates, das Herr Dr. Grinnell Jones für die Arbeit über das Atomgewicht des Phosphors bereitet hatte.[1]

Bei der Herstellung der Reagenzien ergriff man die Vorsichtsmafsregeln, die bei genauen Arbeiten üblich sind. Das gewöhnliche destillierte Wasser des Laboratoriums wurde zweimal frisch destilliert, einmal aus alkalischem Permanganat und einmal ohne Zusatz durch Zinnkühler. Chlorwasserstoff- und Salpetersäure destillierte man durch Quarzkühler; bei der ersteren verwarf man den ersten und den letzten Teil. Bei der letzteren führte man zwei Destillationen aus, und verwarf bei jeder das erste Drittel. Durch sorgfältige Prüfungen wurde gezeigt, dafs die auf diese Weise destillierte Salpetersäure nicht mehr als die geringsten Spuren von Chlor enthält, wenn die ursprüngliche Säure von diesem Element fast frei ist.

Quarz- oder Platingerätschaften kamen überall zur Anwendung wo Glas schädliche Verunreinigungen hätte einführen können; wir benutzten immer die elektrische Heizung, wo die Produkte der Verbrennung von Leuchtgas vermieden werden mufsten. Bei der Kristallisation von festen Stoffen kam immer die Trocknung in der

[1] Baxter und Jones, *Proc. Amer. Acad.* **45** (1909), 137; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 31, 298.

Zentrifuge zur Anwendung, um die Mutterlauge aus den Kristallen mechanisch zu entfernen. Ausgenommen hiervon war jedoch die fraktionierte Kristallisation des Neodymmateriales, bei dem diese Arbeitsweise nur wenig genützt hätte.

Die Trocknung von Neodymchlorid.

Das Trocknen von Neodymchlorid für die Analyse bot verschiedene Schwierigkeiten. MATIGNON[1] gab an, dafs das Chlorid, wenn es zuerst vollkommen entwässert und dann in einem Strom trockener Chlorwasserstoffsäure geschmolzen wird, vollkommen in Wasser löslich ist. Unsere früheren Versuche bestätigten diese Angabe nicht; denn mehrfach fand sich, dafs Salz, welches augenscheinlich sehr vollständig getrocknet und dann in einem Strom von Chlorwasserstoffgas geschmolzen war, eine erhebliche Menge von basischem Salz enthielt. Da jedoch Material, das bei Temperaturen etwas unterhalb des Schmelzpunktes des wasserfreien Salzes getrocknet war, absolut klare Lösungen lieferte, so gingen wir dazu über, das Salz für die Analyse so vollständig wie möglich ohne Schmelzung zu trocknen, in der Absicht, dann in weiteren Versuchen die Menge des zurückgebliebenen Wassers zu bestimmen. Während der letzteren Versuche zur Bestimmung des zurückbleibenden Wassers fanden wir, dafs die vorläufige Trocknung bei den früheren Versuchen nicht wirksam genug gewesen war, und dafs ein Salz, das man wie für die Analyse trocknete, und dann in einem Strom von Chlorwasserstoff schmolz, wirklich eine vollkommen klare Lösung lieferte. Diese Aufklärung erhielten wir leider zu spät, als dafs sie bei der Herstellung des Salzes für die Analyse direkt angewendet werden konnte. Da wir jedoch fanden, dafs das getrocknete, aber nicht geschmolzene Salz nur eine konstante sehr geringe Menge Feuchtigkeit enthielt, und da für diesen Feuchtigkeitsgehalt eine Korrektur zur Anwendung kam, so konnte durch die unvollständige Trocknung kein merklicher Fehler eingeführt werden. Wir hoffen jedoch in Kürze weitere Analysen mit geschmolzenem Material ausführen zu können.

Der für die Trocknung des Neodymchlorids benutzte Apparat war im wesentlichen derselbe, den zahlreiche Mitarbeiter in diesem Laboratorium für die Entwässerung von Chloriden benutzt haben. Chlorwasserstoffsäure wurde erzeugt durch Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf konzentrierte Chlorwasserstoffsäure; ihre Trocknung erfolgte durch fünf Türme von 30 cm Länge und 4 cm Durch-

[1] *Compt. rend.* **133** (1901), 289.

messer, die Glasperlen enthielten, welche mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtet waren. Stickstoff wurde hergestellt nach WANKLYNS Verfahren durch Leiten von Luft durch konzentrierte Ammoniaklösung und dann über erhitztes Kupfer. Die Beseitigung des Überschusses von Ammoniak und die Reinigung und Trocknung des Stickstoffs erfolgte durch Leiten durch verdünnte Schwefelsäure, Silbernitratlösung, festes Kaliumhydroxyd, konzentrierte Schwefelsäure und umsublimiertes Phosphorpentoxyd. Der auf diese Weise bereitete Stickstoff enthält immer Wasserstoff,[1] der durch katalytische Zersetzung des überschüssigen Ammoniaks am heifsen Kupfer entsteht, und dessen Mengen nach dem Überschufs des Ammoniaks, der Temperatur des Kupfers, der Länge der Kupferschicht und der Geschwindigkeit des Gases wechselnd sind. Wasserstoff konnte jedoch auf das Neodymchlorid nicht einwirken und bietet sogar Vorteile, da er den Angriff des Platinschiffchens verhindert. Luft wurde gereinigt und getrocknet durch ähnliche Reagenzien, wie die bei der Reinigung des Stickstoffs verwendeten. Der Chlorwasserstoffapparat bestand völlig aus Glas, und die zur Reinigung von Stickstoff und Luft dienenden Gefäfse hatten nur am Anfang kurze Gummiverbindungen. Jedes von diesen Gasen, oder jede beliebige Mischung konnte durch das Rohr geschickt werden, in dem sich das Schiffchen mit dem Salz befand. Dies Rohr konnte auf konstante Temperatur erhitzt werden in einem Ofen, der aus zwei aufeinandergelegten Aluminiumblöcken bestand.[2]

Nach MATIGNON[3] verliert Neodymchlorid bei 105° 5 von seinen 6 Molekeln Kristallwasser schnell, während das 6. Molekel erst bei 160° austritt. Wir haben den Schmelzpunkt des Chlorid-6-Hydrats (aus Fraktion 2931) zu 124° bestimmt. Demnach kann die Trocknung des Chlorids bewirkt werden durch eine doppelte Effloreszenz, was für die vollständige Entfernung des Wassers sehr günstig ist. RICHARDS[4] hat gezeigt, dafs ein vollständig durch Effloreszenz getrocknetes Salz viel wirksamer von Feuchtigkeit befreit werden kann, als ein solches, das während der Entwässerung zum Schmelzen gekommen ist; deswegen sahen wir darauf, dafs die Temperatur unter 124° blieb, bis der gröfsere Teil des Wassers ausgetrieben war.

---

[1] Herr Dr. R. C. WELLS lenkte hierauf zuerst unsere Aufmerksamkeit.

[2] BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 206.

[3] *Compt. rend.* **133** (1901), 289.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 194.

Die gepulverten Kristalle von Neodymchlorid brachten wir in ein Platinschiffchen, das vorher in einem Wägefläschchen gewogen war, und das Schiffchen erhitzten wir in einem Strom von Stickstoff und Chlorwasserstoff bei allmählich steigender Temperatur. Das Schiffchen war enthalten in einem Hartglasrohr, das einen Teil des „Füllapparates“[1] bildete, und dieser stand wieder mit den Systemen zur Reinigung der verschiedenen Gase in Verbindung. Die Temperatur erhielten wir unter 124°, bis der gröfsere Teil des Wassers ausgetrieben war. Dann steigerten wir sie allmählich auf 200°, und schliefslich erhitzten wir das Salz eine Stunde in einem Strom von reinem Chlorwasserstoffgas auf etwa 330°. Während der Erhitzung zeigte sich nie die geringste Andeutung von Schmelzen. Bei den ersten 5 Analysen war die Endtemperatur höher als bei den folgenden, und hielt sich nicht weit unter dem Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes. Nach dem Abkühlen der Röhre wurde der Chlorwasserstoff zuerst durch Stickstoff und dann durch Luft verdrängt, und das Schiffchen wurde in das Wägegläschen übergeführt mit Hilfe des Füllapparates, so dafs es nicht mit feuchter Luft in Berührung kam. Nach längerem Stehen im Exsikkator neben der Wage kamen Schiffchen nebst Inhalt zur Wägung.

Analysenmethode.

Zur Auflösung des Chlorids brachten wir das Schiffchen zuerst in einen trockenen Erlenmeyerkolben, dessen Hals mit einer Kugelsäule versehen war, und liefsen dann durch letzteres so viel Wasser einfliefsen, dafs das Schiffchen davon bedeckt war. Diese Vorsichtsmafsregeln wurden angewendet wegen der heftigen Einwirkung des Wassers auf das fein verteilte wasserfreie Salz, um sowohl einen mechanischen Verlust an Material zu vermeiden, als auch die mögliche Verdampfung von Chlorwasserstoffsäure zu verhindern, die infolge Hydrolyse bei der hohen Temperatur entsteht, welche in dem Augenblick eintritt, wo das Salz in Berührung mit Wasser kommt. Dafs dieser Fehler nicht sehr schwerwiegend ist, ergibt sich offenbar aus der Tatsache, dafs bei den ersten 5 Analysen, wo wir keine Kugelsäule benutzten, doch die Ergebnisse von denen der anderen Analysen nicht merklich abwichen. Wir liefsen die Lösung eine Zeitlang in dem Kolben stehen, damit etwa verflüchtigter Chlorwasserstoff wieder absorbiert werden konnte. Jede Probe des auf

[1] Richards und Parker, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

diese Weise getrockneten und gelösten Salzes gab eine vollkommen klare Lösung.

Die Neodymchloridlösung verdünnten wir auf etwa 1 Liter mit Wasser, das eine geringe Menge Salpetersäure enthielt. Dann fügten wir eine ebenso verdünnte Lösung der sehr nahezu äquivalenten Menge von reinem Silbernitrat, die Salpetersäure enthielt, zu der Chloridlösung. Die mit Glasstopfen versehene Fällungsflasche mit der Lösung wurde sorgfältig geschüttelt, blieb 24 Stunden stehen, und dann setzten wir einen Überschufs von Silbernitrat von ungefähr 0.1 g hinzu, um die Fällung zu vervollständigen.

Nachdem die Flüssigkeit gestanden hatte, bis sie oben vollkommen klar war, wurde der Niederschlag sorgfältig gewaschen; zuerst mit verdünnter Silbernitratlösung und dann mit sehr verdünnter Salpetersäure bei den ersten Analysen, mit reinem Wasser bei den späteren; er wurde gesammelt auf einem gewogenen Gooch-Monroe-Neubauertiegel. Nachdem man Tiegel und Inhalt in einem elektrischen Luftbade bei 150° 18 Stunden getrocknet hatte, kamen sie zur Wägung.

Die vom getrockneten Silberchlorid zurückgehaltene Feuchtigkeit bestimmte man bei jeder Analyse durch Feststellung des Gewichtsverlustes beim Schmelzen des getrockneten Silberchlorids in einem gewogenen Porzellantiegel. Das Gewicht des im Filtrat und den silbernitrathaltigen Waschwässern gelösten Silberchlorids nahm man zu 0.00003 g im Liter an.[1] Die in den sauren Waschwässern, sowie in den ammoniakalischen Spülwässern der Fällungsflasche gelösten Mengen bestimmte man durch Vergleich mit Mafslösungen im Nephelometer, wobei man die üblichen Vorsichtsmafsregeln einhielt, um eine gleichförmige Fällung zu bekommen.[2]

Wenn das Verhältnis von Neodymchlorid zu metallischem Silber bestimmt werden sollte, wog man eine Silbermenge, die dem Chlorid innerhalb weniger Zehntel Milligramme äquivalent war, aus und löste sie in Salpetersäure in einer mit Kugelsäule versehenen Flasche, um Materialverlust durch Spritzen zu vermeiden. Die Silbermenge wurde genau richtig gestellt durch eine 0.01 Normalsilberlösung. Nachdem die Silberlösung von den Stickoxyden befreit war, verdünnte man sie

---

[1] Richards und Wells, Pub. Carn. Inst. No. 28, 30; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 27, 487.

[2] Richards und Wells, *Amer. Chem. Journ.* 31 (1904), 235; 35 (1906), 510. — Richards und Stähler, Pub. Carn. Inst. No. 69 (1907), 20; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 29, 635.

auf ein Liter und setzte sie quantitativ der Chloridlösung hinzu. Man liefs den Niederschlag vollständig absitzen, indem man ihn gelegentlich schüttelte und mehrere Tage stehen liefs. Dann prüfte man Teile der Mutterlauge auf einen Überschufs von Silber oder Chlor durch Zusatz einer 0.01-norm. Chlorid- oder Sibernitratlösung und Vergleich der im Nephelometer hervorgerufenen Opaleszenz. Mangel an Chlorid oder Silber wurde ausgeglichen durch verdünnte Mafslösungen dieser Stoffe, bis schliefslich die genau äquivalenten Mengen von Chlor und Silber in der Lösung vorhanden waren.

Bei allen Versuchen, mit Ausnahme der 2 ersten, wurde die Löslichkeit des Silberchlorids in der Mutterlauge stark herabgesetzt durch Abkühlen der Lösung mit Eiswasser, wodurch die Genauigkeit der nephelometrischen Beobachtung sehr erhöht wird, wie Richards und Willard neuerdings gezeigt haben und mit Erfolg bei der Revision des Atomgewichtes vom Lithium anwandten.[1]

Sobald das Gleichgewicht bei der Titration erreicht war, fügte man 0.1 g überschüssiges Silbernitrat hinzu und bestimmte das Silberchlorid gravimetrisch, wie oben angegeben ist. Natürlich wurden Korrekturen angebracht für die etwa bei der Titration zugesetzten Chloridmengen.

Die Bestimmung der im Neodymchlorid zurückgehaltenen Feuchtigkeit.

Obwohl es sich in verschiedenen Fällen, wo wasserhaltige Salze durch Effloreszenz getrocknet wurden, gezeigt hat, dafs die vom Salz zurückgehaltene Feuchtigkeitsmenge zu vernachlässigen ist[2], wurden doch im vorliegenden Falle sorgfältige Versuche ausgeführt, um diesen Punkt eingehend zu prüfen. Die direkten Bestimmungen des Wassers durch Absorption mit Phosphorpentoxyd erlitten im Falle des Neodymschlorids eine Komplikation, da beim Schmelzen des Salzes in Stickstoff nach dem Trocknen infolge der Hydrolyse mit der zurückgebliebenen Feuchtigkeit Chlorwasserstoff auftritt. Schmelzen in einem Strom von Chlorwasserstoff ist nicht zulässig wegen der Einwirkung dieses Gases auf das Phosphorpentoxyd, das für die Absorption des Wassers benutzt wird.[3]

Glücklicherweise ist Neodymchlorid nur sehr wenig flüchtig bei

---

[1] Pub. Carn. Inst. No. **125** (1910), 30; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32**, 32.

[2] Baxter und Coffin, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1587. — Baxter und Tilley, ebend. **31** (1901), 212.

[3] Baxter und Hines, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 779.

Temperaturen dicht oberhalb seines Schmelzpunktes[1], so dafs es möglich ist, den Feuchtigkeitsgehalt des getrockneten Salzes durch Schmelzen in Chlorwasserstoffgas und Bestimmung des Gewichtsverlustes zu ermitteln. Die Spur Chlorid, die während des Schmelzens sich verflüchtigt, kann dann gesammelt und gewogen werden.

Für diese Versuche ist ein Glasrohr offenbar nicht geeignet wegen der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf das Glas beim Schmelzpunkt des Chlorids und die folgende Verdampfung von Alkalichlorid in das Neodymchlorid sowohl wie in die kälteren Teile des Rohres. Deswegen kam bei diesen Versuchen ein Quarzrohr zur Anwendung, welches offenbar nach langem Gebrauch von der Salzsäure nicht angegriffen wurde.

Das genaue Verfahren war folgendes: Das Schiffchen mit einer maximalen Beschickung von Neodymchloridkristallen wurde in einen Strom von Stickstoff und Chlorwasserstoff erhitzt, in das Wägefläschchen gebracht, und genau gewogen, wie bei der Darstellung des Salzes für die Chloridanalyse. Nach dem Wägen des Schiffchens wurde es wieder in das Quarzrohr gesetzt, und wenn die Luft vollständig durch Chlorwasserstoffgas verdrängt war, erhitzte man das Rohr elektrisch durch ein bewegliches Glimmerrohr, das mit dem Widerstandsdraht „Nichrome“ bewickelt war, bis das Salz geschmolzen war. Das Schiffchen wurde dann in trockener Luft zum zweiten Male in das Wägeglas gebracht und wieder gewogen. Bei fast jedem Versuch fand eine kaum sichtbare Kondensation von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure in dem kälteren Teil aufserhalb des Schiffchens statt.

Gewicht von $NdCl_3$ g	Gewichtsverlust beim Schmelzen, g	Prozentischer Gewichtsverlust
5.36	0.00045	0.0084
6.73	0.00052	0.0077
5.93	0.00050	0.0084
		Mittel: 0.0082

Der Gewichtsverlust des Salzes, den man in dieser Weise fand, wird bedingt z. T. durch eine geringe Sublimation während des Schmelzens, deren Gröfse wir bei der ersten Versuchsreihe nicht bestimmten. Da das Neodymchlorid, das zu den Feuchtigkeits-

[1] Neodymchlorid schmilzt bei 785° und ist bei 1000° nicht flüchtig. — Matignon, *Compt. rend.* **133** (1901), 289; **140** (1905), 1340.

bestimmungen diente, nicht von so hohem Reinheitsgrade war wie das bei den Chloridanalysen benutzte, so bestand das verflüchtigte Material z. T. wohl aus anderen Chloriden. Demnach ist die aus dem Gewichtsverlust berechnete Feuchtigkeitsmenge sicherlich ein Maximum. Bei einer zweiten Versuchsreihe wurde das Sublimat im Quarzrohr nach dem Schmelzen des Salzes in Wasser gelöst, und die Lösung in einem gewogenen Platinschiffchen trocken gedampft, und nach dem Trocknen bei 135° in Chlorwasserstoff wurde das Schiffchen wieder gewogen.[1] Die so erhaltenen Gewichte wurden abgezogen von den bei demselben Versuch gefundenen Gewichtsverlust des Salzes. Wenn das Quarzrohr allein in Chlorwasserstoffgas erhitzt wurde, bildet sich kein Sublimat, woraus hervorging, dafs die verflüchtigte Substanz nicht aus dem Quarz stammte.

Gewicht von $NdCl_3$ g	Gewichtsverlust während des Schmelzens, g	Gewicht der flüchtigen Substanz g	Feuchtigkeit %
6.24	0.00050	0.00030	0.0032
7.19	0.00052	0.00030	0.0031
		Mittel:	0.0032

Es ist zu bemerken, dafs der prozentische Gewichtsverlust bei der zweiten Versuchsreihe identisch ist mit dem der ersten Reihe, obwohl die Prozente Feuchtigkeit weniger als die Hälfte der Prozente des Gewichtsverlustes während des Schmelzens betragen. Der Einflufs der Korrektur für die Feuchtigkeit auf das Atomgewicht von Neodym besteht darin, dafs es um 0.008 einer Einheit erniedrigt wird.

Der Prozentgehalt an Feuchtigkeit ist fast identisch mit dem Wert beim Jodpentoxyd, das durch Effloreszenz von Jodsäure hergestellt war; nämlich 0.0023.[2]

Das geschmolzene Neodymchlorid schien in Wasser vollständig löslich zu sein; die wahrscheinliche Ursache für den besseren Erfolg dieser Versuche als der früheren lag in der wirksameren Trocknung des Salzes vor dem Schmelzen.

---

[1] Die vom Neodymchlorid bei dieser Temperatur zurückgehaltene Feuchtigkeit beträgt nur 7.5 % von seinem Gewicht. Eine höhere Temperatur wurde vermieden, damit sich kein Teil des Rückstandes verflüchtigte.

[2] Baxter und Tilley, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 212.

Das spezifische Gewicht von Neodymchlorid.

Obwohl Matignon[1] bereits die Dichte von wasserfreiem geschmolzenem Neodymchlorid bei 18°, bezogen auf Wasser von 4° zu 4.195 bestimmt hatte, wurde zur Bestätigung dieser Konstanten ihr Wert nochmals durch Verdrängung von Toluol ermittelt. Weil es schwierig ist, Luft aus porösem Material zu entfernen, wurde das Salz für diese Bestimmungen geschmolzen und nicht nur getrocknet. Das benutzte Pyknometer hatte eine besondere Form in der Modifikation von Baxter und Hines.[2]

Das Salz wurde zuerst sorgfältig getrocknet und schliefslich in einem Strom von Chlorwasserstoffgas in einem kleinen Platinschiffchen geschmolzen, wie vorher beschrieben. Schiffchen und Inhalt wurden dann in einem kleinen Wägefläschen gewogen, in das sie mit Hilfe des Füllapparates hineingebracht waren. Das Salz bedeckte man sodann schnell mit trockenem Toluol und setzte einen besonderen Pyknometerstopfen an Stelle des gewöhnlichen Stopfens des Wägefläschchens. Anhaftende Luft wurde entfernt durch Auspumpen in einem Exsikkator, und schliefslich stellte man das Toluol in einem kapillaren Auslafsrohr in der üblichen Weise auf eine Marke ein, nachdem die Temperatur des Systems sorgfältig auf 25° gebracht war. Um Verdampfung des Toluols durch den Schliff des Pyknometers zu verhindern, wurde dieser durch eine gewogene Menge sirupöser Phosphorsäure gedichtet. Da der Toluolinhalt des Apparates bekannt war, so fand man auf diese Weise dessen verdrängte Menge. Die Dichte des Toluols bei 25° bezogen auf Wasser bei 4° bestimmte man in demselben Pyknometer zu 0.8636, während Jones[3] bei früheren Versuchen mit einem anderen

Gewicht von $NdCl_3$ im Vakuum g	Gewicht des verdrängten Toluols im Vakuum g	Spez. Gewicht von $NdCl_3$ 25° / 4°
1.9967	0.4177	4.128
3.6878	0.7700	4.136
3.2569	0.6798	4.137
		Mittel: 4.134

[1] *Compt. rend.* **140** (1905), 1340.

[2] *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 222.

[3] Baxter und Jones, *Proc. Amer. Acad.* **45** (1910), 155; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31**, 314.

Pyknometer das spezifische Gewicht derselben Probe zu 0.8633 gefunden hatte.

Ein Teil des Unterschiedes zwischen diesem Wert und dem von MATIGNON kann erklärt werden durch den Temperaturunterschied der Bestimmungen.

Nimmt man für die Gewichte die Dichte von 8.3[1] an, so führt MATIGNONS Wert zu einer Vakuumkorrektur von +0.000141 für 1 g Substanz, während der Wert 4.13 eine Korrektur von +0.000145 erfordert. Dieser Unterschied beträgt nur 0.0004%, was einem Unterschied von nur 0.001 einer Einheit in dem Atomgewicht des Neodyms entspricht. Demnach macht es nichts aus, welche Korrektur man anwendet.

Die folgende Tabelle enthält die Korrekturen für den Auftrieb der Luft bei den verschiedenen Stoffen.

	Spez. Gewicht	Vakuum–Korrekt.
Gewichte	8.3	
Toluol	0.863	+0.00126
$NdCl_3$	4.134	+0.000145
AgCl	5.56	+0.000071
Ag	10.49	−0.00031

Alle Wägungen wurden ausgeführt auf einer fast neuen Wage von TRÖMNER, Nr. 10, die ausschliefslich für Atomgewichtsbestimmungen Verwendung findet. Die Wägungen erfolgten durch Substitution für Gegengewichte, die soweit wie möglich den gewogenen Objekten im Gewicht und Volumen gleich waren. Die Gewichte waren sorgfältig auf 0.01 mg nach der von RICHARDS beschriebenen Methode geeicht.[2]

Resultate und Besprechung.

Um zu zeigen, dafs kein merklicher Fehler durch Okklusion von Silberchlorid oder durch einen Verlust infolge der Löslichkeit des Silberchlorids stattfand, berechnete man das Verhältnis zwischen dem benutzten Silber und dem erhaltenen Silberchlorid für die fünf Analysenpaare, für die die Daten vorhanden waren.

[1] BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 209.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

Analysen	Ag : AgCl
8 und 16	0.752663
10 „ 17	0.752726
12 „ 19	0.752626
13 „ 20	0.752686
14 „ 21	0.752621
	Mittel: 0.752664

Das mittlere Verhältnis von Silber zu Silberchlorid stimmt innerhalb 0.004 % mit dem von Richards und Wells[1] gefundenen 0.752634 : 1.000000 überein.

(Siehe Tabellen, S. 31 u. 32.)

Die in den nachstehenden Tabellen angeführten Ergebnisse bestätigen den spektroskopischen Befund, dafs alle analysierten Proben von einem hohen Reinigkeitsgrade waren. Die Fraktionen 2923—4 enthielten alle Verunreinigungen an seltenen Erden mit höherem Atomgewicht als Neodym, die sich in 67 Kristallisationsreihen angehäuft hatten; tatsächlich fand man, dafs sie eine Spur Samarium enthielten. Die Fraktionen 2936—7 enthielten mehr Praseodym — wahrscheinlich nicht mehr als 0.1 % — als irgend eine andere Fraktion der letzten Reihe, die zur Analyse kam. Die erste Verunreinigung erhöht das Atomgewicht, die zweite erniedrigt es. Trotzdem ist der Unterschied in den mittleren Ergebnissen dieser beiden äufsersten Fraktionen nur 0.024. Die Fraktionen 1302 und 1614 ergaben Resultate, die von Fraktionen, welche sicher etwas reiner waren, um nicht mehr abwichen als die experimentellen Fehler betrugen. Bringt man eine Korrektur für die Menge der Hauptverunreinigung Praseodym an, so stimmen die Resultate in befriedigender Weise für alle Proben überein mit Ausnahme der Fraktion 2923—4, die sicherlich eine unbestimmte Menge Samarium enthielt.

Die bei den Fraktionen 1302, 1614 und 2923—4 erhaltenen Resultate sind natürlich weniger zuverlässig als die bei den anderen drei Fraktionen gewonnenen. Der korrigierte Mittelwert für die Fraktionen 2926—7—8, 2932—3, 2936—7 ist jedoch 144.268, was von dem korrigierten Mittelwert für alle 6 Fraktionen 144.275 um weniger als 0.01 abweicht. Es ist klar, dafs der Wert 144.27 mit

[1] Pub. Carn. Inst. No. 28 (1905); *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28**, 456.

Atomgewicht von Neodym. Reihe I: $NdCl_3 : 3\,AgCl$.

Ag = 107.880. Cl = 35.457.

Nr. der Analyse	Fraktion	Korr. Gewicht von $NdCl_3$ im Vakuum g	Gewicht von AgCl im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Im Waschwasser gelöstes AgCl g	Bei der Titration zugesetztes AgCl g	Korr. Gewicht des AgCl im Vakuum g	Verhältnis $NdCl_3 : 3\,AgCl$	Atomgewicht von Neodym
1	1302	3.16218	5.42334	0.00030	0.00242		5.42546	0.582841	144.257
2	1302	2.93305	5.02969	0.00047	0.00304		5.03226	0.582850	144.262
3	1302	2.99149	5.12978	0.00019	0.00236		5.13195	0.582915	144.289
4	1302	2.62468	4.50114	0.00030	0.00254		4.50338	0.582825	144.250
							Mittel:	0.582858	144.265
5	1614	2.38439	4.08848	0.00025	0.00241		4.09064	0.582889	144.278
6	1614	2.55827	4.38789	0.00029	0.00131		4.38891	0.582894	144.280
7	1614	3.59114	6.15981	0.00026	0.00140		6.16095	0.582887	144.277
							Mittel:	0.582890	144.278
8	2923—4	4.27402	7.33208	0.00023	0.00218	0.00200	7.33203	0.582925	144.293
9	2926—7—8	4.69459	8.06313	0.00029	0.00160	0.01000	8.05444	0.582857	144.264
10	2926—7—8	2.79574	4.80313	0.00025	0.00142	0.00800	4.79630	0.582895	144.280
							Mittel:	0.582876	144.272
11	2932—3	2.59810	4.45553	0.00039	0.00227		4.45741	0.582872	144.270
12	2932—3	3.42064	5.87107	0.00021	0.00196	0.00410	5.86872	0.582860	144.265
13	2932—3	4.11855	7.06994	0.00018	0.00172	0.00630	7.06518	0.582936	144.298
							Mittel:	0.582889	144.278
14	2936—7	3.95958	6.79583	0.00017	0.00179	0.00400	6.79345	0.582853	144.262
15	2936—7	2.71834	4.66295	0.00011	0.00111		4.66395	0.582841	144.257
							Mittel:	0.582847	144.260
							Allgemeines Mittel:	0.582876	144.272

Atomgewicht von Neodym. Reihe II: $NdCl_3 : 3\,Ag$.

Ag = 107.880. Cl = 35.457

Nr. der Analyse	Fraktion	Korr. Gewicht von $NdCl_3$ im Vakuum, g	Gewicht des Silbers im Vakuum, g	Gewicht des zugesetzten Ag g	Korr. Gewicht von Ag im Vakuum, g	Verhältnis $NdCl_3 : 3\,Ag$	Atomgewicht von Neodym
16	2923—4	4.27402	5.51825	0.00030	5.51855	0.774482	144.283
17	2926—7—8	2.79574	3.60989	0.00041	3.61030	0.774379	144.249
18	2932—3	2.77391	3.58159	0.00037	3.58196	0.774411	144.259
19	2932—3	3.42064	4.41676	0.00019	4.41695	0.774435	144.267
20	2932—3	4.11855	5.31786	0.00000	5.31786	0.774475	144.280
					Mittelwert	0.774440	144.269
21	2936—7	3.95958	5.11284	0.00050	5.11289	0.774431	144.266
22	2936—7	4.64435	5.99649	0.00041	5.99699	0.774447	144.271
					Mittelwert	0.774439	144.269
					Allgemeines Mittel:	0.774437	144.268
					Mittel aller Resultate von Reihe I u. II:		144.270

Mittelwerte nach Fraktionen.

Fraktion	1302	1614	2923—4	2926—7—8	2932—3	2936—7	Mittelwert
$NdCl_3 : 3\,AgCl$	144.265	144.278	144.293	144.272	144.278	144.260	144.274
$NdCl_3 : 3\,Ag$			144.283	144.249	144.269	144.269	144.268
Mittel aller Einzelanalysen . .	144.265	144.278	144.288	144.264	144.273	144.264	144.272
Korr. für Praseodym	144.273	144.284	144.288	144.261	144.273	144.268	144.275

Sicherheit als das Atomgewicht des reinsten Materiales, das wir darstellen konnten, anzunehmen ist. Dieser Wert ist im wesentlichen identisch mit der von der internationalen Kommission für Atomgewichte gewählten Zahl 144.3 und liegt in der Mitte zwischen den Resultaten von Auer von Welsbach und Feit und Przibylla einerseits und dem von Holmberg andererseits.

Der Carnegie Institution of Washingten sind wir für pekuniäre Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung zu besonderem Dank verpflichtet und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für die notwendigen Platingefäfse, sowie der Welsbach Light Compagny für das Neodymmaterial.

Zusammenfassung.

1. Es wird darauf hingewiesen, dafs für die Herstellung von Salzen der seltenen Erden im reinen Zustand die Kristallisation in mehr als einer Form ratsam ist.

2. Die Herstellung eines sehr reinen Neodyms wird beschrieben.

3. Das Absorptionsspektrum des Neodyms wird beschrieben.

4. Eine Methode zur Herstellung von wasserfreiem Neodymchlorid ist angegeben worden.

5. Das spezifische Gewicht von wasserfreiem Neodymchlorid wurde gefunden zu 4.134 bei $25^0/4^0$.

6. Der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht von Neodym ergab sich zu 144.27 für Silber = 107.88; nimmt man Silber zu 107.87 an, so wird Neodym = 144.26.

Cambridge Mass., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1910.

Revision der Atomgewichte von Silber und Jod.

Zweite Mitteilung: **Das Verhältnis von Silber zu Jod.**

Von

Gregory Paul Baxter.[1]

Einleitung.

In einer kürzlich erschienenen Untersuchung über die Atomgewichte von Silber und Jod haben Baxter und Tilley[2] das Verhältnis zwischen Silber und Jodpentoxyd zu 0.646230 festgestellt. Dann wurde, nachdem das Verhältnis von Silber zu Jod von Baxter[3] bereits zu 0.849943 gefunden war, der Prozentgehalt an Jod im Pentoxyd berechnet und daraus wieder die Atomgewichte von Silber und Jod. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate waren unerwartet niedrig, nämlich 126.891 und 107.850, während verschiedene neuere Untersuchungen, insbesondere die von Richards und Willard[4] über die Analyse von Lithiumperchlorat zu einem Atomgewicht des Silbers in der Nähe von 107.871 geführt haben; nachdem alle bekannten Fehler bei der Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Pentoxyd sorgfältig untersucht waren, schien es möglich, dafs das Endresultat durch einen Fehler in dem Verhältnis von Silber zu Jod beeinflufst wäre. Dieser Fehler braucht nur sehr klein zu sein, um den Mangel an Übereinstimmung zu erklären, weil ein gegebener prozentischer Fehler im Verhältnis von Silber und Jod einen dreimal so grofsen Fehler im Atomgewicht von Jod zu Silber bedingt, der aber nach der entgegengesetzten Richtung liegt.

Bei der Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Jod bildete die Bereitung von Silberjodid[5] in jedem Falle einen Teil des Verfahrens. Diese Substanz ist jedoch schwierig in reinem Zustande zu erhalten wegen ihrer starken Neigung, lösliche Silber-

---

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 293.

[3] *Proc. Amer. Acad.* **40** (1904), 419; **41** (1905), 73; *Z. anorg. Chem.* **43** 14; **46**, 36.

[4] Pub. Carn. Inst., No. **125** (1910); *Z. anorg. Chem.* **66**, 229.

[5] Baxter, l. c.

salze einzuschliefsen. Diese Schwierigkeit wurde, so weit es damals möglich war, ausgeschaltet, indem man entweder das Silberjodid in ammoniakalischer Lösung oder in sehr grofser Verdünnung fällte; beide Bedingungen sind, wie KÖTHNER und AUER[1] sowie BAXTER[2] gezeigt haben, von günstiger Wirkung. Die Ergebnisse, die man bei der Untersuchung über Silberjodid erhielt, deuten darauf hin, dafs selbst die Mafsregeln, die man in der früheren Arbeit über das Verhältnis Silber : Jod eingehalten hatte, um Okklusion durch das Silberjodid zu vermeiden, nicht ganz ausreichend gewesen sind, um diese Schwierigkeit auszuschalten, und dafs daher der obige Wert für das Verhältnis Silber zu Jod zu hoch ist. Überdies ist es bemerkenswert, dafs viele der früheren Resultate über das Silber-Jodverhältnis einen merklich niedrigeren Wert ergeben als den obigen, während die meisten der möglichen Fehler einen zu hohen Wert hervorrufen mufsten. Deswegen kamen neue Versuche zur Ausführung, um das Verhältnis von Silber zu Jod zu ermitteln.

Es schien bei diesen neuen Versuchen im höchsten Mafse wünschenswert, die Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Jod möglichst in derselben Weise auszuführen wie bei der Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Pentoxyd, und auch ein Material zu benutzen, das soweit wie möglich in derselben Weise gereinigt war. Auf diese Weise würden konstante Fehler, die in die Bestimmung des letzteren Verhältnisses hineinkommen, wahrscheinlich aufgehoben werden durch ähnliche Fehler bei der Bestimmung des ersteren Verhältnisses.

Das Verfahren ist in Kürze folgendes: Gewogene Mengen Jod werden durch eine Lösung von Hydrazinhydroxyd zu Jodwasserstoff reduziert. Nach beträchtlicher Verdünnung wurde das Jod als Silberjodid durch eine sehr verdünnte Lösung von Silbernitrat gefällt, die wenige Zehntel Milligramm überschüssiges Silber enthielt. Die klare obenstehende Lösung filtrierte man sorgfältig ab, verdampfte sie auf eine kleine Menge und bestimmte das überschüssige Silber gravimetrisch als Silberjodid.

Reinigung der Materialien.

Jod. 3 Proben von Jod kamen zur Anwendung. Probe I wurde hergestellt aus Jodsäure, die von der Untersuchung über Jod-

[1] *Lieb. Ann.* **337** (1904), 123.
[2] *Proc. Amer. Acad.* **41** (1905), 77.

pentoxyd zurückgeblieben war.[1] Die Jodsäure war bereitet worden durch Einwirkung der reinsten rauchenden Salpetersäure auf sehr reines Jod in Quarzgefäfsen; sie wurde zehnmal aus wässeriger Lösung in einer Quarzschale umkristallisiert.

Eine zweite Jodprobe war aus Kaliumjodat in der folgenden Weise gewonnen: Kaliumpermanganat liefs man auf Kaliumjodid in konzentrierter heifser Lösung einwirken. Die Produkte dieser Reaktion sind Kaliumjodat, Kaliumhydroxyd und Mangandioxyd. Nachdem das gefällte Mangandioxyd aus der Lösung durch Dekantieren und Filtrieren abgeschieden war, dampfte man die Flüssigkeit zur Kristallisation ein und trennte die Kristalle sorgfältig von der Mutterlauge durch Trocknung in der Zentrifuge. Die Mutterlauge wurde mehrere Male eingedampft, bis sich der gröfste Teil des Jodates abgeschieden hatte. Eine zweite Probe von Kaliumjodat wurde hergestellt durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in konzentrierter Lösung auf Jod nach Zusatz einer geringen Menge von Kaliumhydroxyd. Das Jod löste sich wahrscheinlich in dem Hydroxyd unter Bildung von Jodid und Jodat, und das Jodid wurde dann in Jodat verwandelt durch das Permanganat. In jedem Falle waren die Reaktionsprodukte wie bei der vorhergehenden Reaktion Kaliumjodat, Kaliumhydroxyd und Mangandioxyd, wobei das Hydroxyd sich in geringeren Mengen bildete als vorher.

Das Kaliumjodat erhielt man aus der Lösung durch Kristallisation in der beschriebenen Weise. Die beiden Jodatpräparate wurden vereinigt und durch eine Kristallisation aus wässeriger Lösung und Trocknen in der Zentrifuge gereinigt.

Aus dem Kaliumjodat wurde demnächst Bariumjodat hergestellt durch Zusatz einer heifsen Lösung der fast äquivalenten Menge von Bariumhydroxyd zu der heifsen Lösung von Kaliumjodat. Das gefällte Bariumjodat wusch man sehr sorgfältig durch Dekantation mit kaltem Wasser. Bei diesem Waschen findet nur ein sehr geringer Materialverlust statt, da sich das Bariumjodat nur sehr wenig in kaltem Wasser löst. Das in einer verhältnismäfsig geringen Wassermenge suspendierte Bariumjodat wurde dann durch die annähernd äquivalente Menge Schwefelsäure bei Siedetemperatur in Bariumsulfat und Jodsäure verwandelt. Da Reaktionen dieser Art, bei denen sich ein fester Stoff in einen anderen verwandelt, nur schwierig vollständig verlaufen, wurde das Bariumsulfat mit der

[1] Baxter und Tilley, l. c.

Lösung mehrere Tage in Berührung gelassen, wobei man zwischendurch erhitzte und schüttelte. Schliefslich trennte man die Jodsäurelösung vom Bariumsulfat durch Dekantation, und dämpfte sie in einer Platinschale auf ein geringes Volumen ein. Weitere Dekantationen erlaubten die Entfernung von Spuren von Bariumsulfat, die in der ursprünglich abgegossenen Flüssigkeit suspendiert waren. Schliefslich wurde die Lösung in einer Platinschale zur Kristallisation eingedampft. Auf diese Weise wurde etwas mehr als 1 kg Jodsäure hergestellt.

Die letzte Reinigung dieser Säure bewirkte man durch eine lange Reihe von Kristallisationen, wie in dem letzten Teil der Arbeit von Baxter und Tilley[1] beschrieben ist. Die erste Mutterlauge enthielt einen geringen Überschufs an Schwefelsäure. Dieser wurde bereits während der ersten Kristallisationen entfernt, was man nachweisen konnte durch Reduktion eines Teiles der Mutterlauge und Prüfung auf Sulfat. Das Bariumsulfat, einerlei ob es gelöst oder suspendiert war, wurde wirksam durch die Kristallisationen entfernt, indem man die Säurelösung gelegentlich von Spuren unlöslicher Substanz dekantierte, die während der ersten Kristallisationen vorhanden waren. Im ganzen wurde diese Jodsäure 11 mal kristallisiert, wobei man das übliche Verfahren der fraktionierten Kristallisation benutzte, um einen zu grofsen Materialverlust zu verhindern, der durch die hohe Löslichkeit von Jodsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur entstehen konnte.

Da Chloride und Bromide durch Permanganat nicht in die Salze der Halogensauerstoffsäuren verwandelt werden, ist es wahrscheinlich, dafs der erste Teil des Kaliumjodates frei war von den entsprechenden Salzen von Chlor und Brom. Ob dies auch für den zweiten, aus Jod hergestellten Teil gilt, ist zweifelhaft, da, wenn das ursprüngliche Jod diese zwei Elemente enthielt, sie sich in der alkalischen Lösung gelöst hätten, und zwar in gewissem Umfange zu Chlorat und Bromat. Später jedoch, nach der Umwandlung des Jodats und Jodsäure müssen freie Chlor- und etwa vorhandene Bromsäuren sich entweder verflüchtigt haben oder während der folgenden Behandlung zersetzt worden sein.

Dies Material unterschied sich in der Darstellung von dem bei der früheren Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Jodpentoxyd verwendeten und deswegen soll ein Teil davon bald

[1] *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 313.

für neuere Bestimmungen dieses Verhältnisses benutzt werden. Das aus dieser Jodsäure hergestellte Jod wird bezeichnet als Probe II.

Zum Vergleich mit dem Jod aus Jodpendoxyd wurden zwei Versuche ausgeführt mit einer Probe, die dem Jod ähnlich war, das bei den früheren Bestimmungen des Verhältnisses von Silber zu Jod benutzt worden war. Dies Jod destillierte man zuerst aus einer Lösung in Kaliumjodid. Das Produkt wurde so bis auf Spuren von Chlor und Brom befreit. Sodann verwandelte man es in Jodwasserstoffsäure, indem man das Jod in Wasser suspendierte und in die Lösung bis zur vollständigen Reduktion Schwefelwasserstoff einleitete. Die Lösung von Jodwasserstoffsäure wurde gekocht, um den Schwefel zu koagulieren und dann abfiltriert. Um die Jodwasserstoffsäure von Cyanwasserstoffsäure zu befreien, die aus dem Jodcyan im ursprünglichen Material stammen konnte, kochte man die Lösung mehrere Stunden, bis sich die Konzentration der einer konstant siedenden Lösung näherte. Aus dieser Jodwasserstoffsäure wurde das Jod frei gemacht durch Zusatz der fast genau äquivalenten Mengen Kaliumpermanganat und Destillation in einen mit fliefsendem Wasser gekühlten Kolben. Auf diese Weise wurde das Jod ein zweites Mal aus einer Jodidlösung destilliert, da nur $^5/_8$ des Jods durch das Permanganat frei gemacht werden. Das Produkt wurde noch einmal mit Dampf destilliert und nach dem Auswaschen über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Dies Material wurde als Probe III bezeichnet.

Silber. Ich benutzte mehrere Silberproben, von denen die meisten bei anderen ähnlichen Untersuchungen zur Verwendung gekommen waren. Probe A war gereinigt von Herrn A. C. Boylston für die Untersuchung über die Analyse von Phosphortribromid.[1] Hergestellt war dieses Material durch Fällung des Silbers als Chlorid aus stark saurer Lösung und darauf folgende Reduktion mit Natriumhydroxyd und Zucker. Das Metall wurde auf Kohle vor dem Gebläse geschmolzen und die Oberflächenverunreinigungen von den Knöpfen entfernt durch Abscheuern mit Seesand und Ätzen mit verdünnter Salpetersäure. Die gereinigten Stücke löste man in Salpetersäure und die Lösung fällte man nach der Neutralisation mit Ammoniumformiat, das aus destillierten Materialien hergestellt war. Das Metall wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und wiederum

[1] Noch nicht veröffentlicht.

mit noch gröfserer Sorgfalt als vorher in einem mit reinsten Kalk ausgekleideten Tiegel geschmolzen. Die Schmelzstücke reinigte man wieder durch Ätzen mit verdünnter Salpetersäure und führte sie dann in elektrolytische Kristalle über in einer Zelle mit konzentrierter, fast neutraler Silbernitratlösung als Elektrolyt und den Silberstücken als Anode, während die Kathode aus einem Stück sehr reinem Silber von einer anderen Darstellung bestand. Nach sehr sorgfältigem Auswaschen der Kristalle mit Wasser schmolz man sie in einem Strom von Wasserstoff in einem mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellanschiffchen. Dieses war mit Höhlungen versehen, so dafs die Silberstücke von sehr verschiedener Gröfse waren zwischen 2 und 5 g. Das Endprodukt befreite man von anhängendem Kalk durch Ätzen mit verdünnter Salpetersäure, und nach dem Waschen mit reinstem Wasser trocknete man es zuerst an der Luft bei 100°, schliefslich im Vakuum bei 500°.

Probe B wurde in genau gleicher Weise von Dr. H. C. Chapin für die Arbeit über das Atomgewicht von Neodym[1] hergestellt; doch war es notwendig, das Produkt durch eine Juweliersäge in kleinere Stücke zu zerschneiden. Die Verunreinigung der Oberfläche durch Eisen von der Säge wurde entfernt durch Ätzen mit mehreren Portionen verdünnter Salpetersäure, bis diese frei von Eisen blieb. Probe C wurde gereinigt von Herrn Victor Cobb für die Untersuchung über die Zusammensetzung von Ferrobromid in der genau gleichen Weise wie die Probe A.[2] Probe D war benutzt worden bei einer Untersuchung über das Atomgewicht von Brom.[3] Dies Material war einmal als Silberchlorid gefällt worden; das Produkt wurde mit Natriumhydroxyd und Zucker reduziert und zweimal elektrolytisch niedergeschlagen, wie oben bei Probe A beschrieben ist.

Diese Verfahren zur Reinigung des Silbers sind bereits besprochen und als wirksam nachgewiesen in mehreren Arbeiten aus diesem Laboratorium, insbesondere durch Richards und Wells.[4] Wie wir später sehen werden, gaben die verschiedenen Silberproben alle bei dieser Untersuchung identische Resultate. Mehrere von ihnen sind bereits mit dem gleichen Ergebnis verglichen worden.

---

[1] *Proc. Amer. Acad.* **46** (1910), 213.

[2] Diese Untersuchung wird bald veröffentlicht werden.

[3] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 201; *Z. anorg. Chem.* **50**, 389.

[4] Pub. Carn. Inst. No. **28** (1905), 16; *Z. anorg. Chem.* **47**, 70.

Das Verhältnis von Silber zu Jod.

Bei der früheren Bestimmung des Verhältnisses von Silber zu Jod kam folgendes Verfahren zur Anwendung: Jod wurde in ein gewogenes Rohr hineinsublimiert; nach Wägung reduzierte man es durch schwefelige Säure und fällte die sehr verdünnte Jodidlösung mit einer sehr verdünnten Lösung der äquivalenten Menge Silbernitrat. Der Endpunkt wurde dann im Nephelometer bestimmt.

Nunmehr wurden sehr beträchtliche Änderungen des früheren Verfahrens eingeführt. Zunächst hatte sich schwefelige Säure als ungeeignetes Reduktionsmittel[1] erwiesen, weil Silbersulfat durch Silberjodid eingeschlossen wird: deswegen wurde sie durch Hydrazinhydroxyd ersetzt. Die Produkte der Reduktion waren demnach nur Stickstoff und Jodwasserstoff. Sodann hatte man bei der Untersuchung über das Verhältnis von Silber zu Jodpentoxyd gefunden, dafs selbst unter Anwendung genau äquivalenter Mengen von Silber und Jod der Endpunkt bei der Bestimmung im Nephelometer etwas unsicher wird wegen der grofsen Verdünnung der Mutterlauge, und aller Wahrscheinlichkeit nach auch durch Störungen, die auf Spuren eines kolloidalen Niederschlages zurückzuführen sind.[2] Deswegen versuchte ich, ebenso wie beim Jodpentoxyd, nicht, den Endpunkt in dieser Weise zu bestimmen, sondern setzte einen sehr geringen Überschufs von Silber zu und ermittelte dessen Überschufs durch Verdampfen der Mutterlauge auf ein sehr kleines Volumen und Bestimmung des Silbers auf gravimetrischem Wege als Silberjodid. Wegen der starken Neigung des Silberjodids, dauernd Silbernitrat einzuschliefsen, war der Überschufs an Silber immer sehr klein, in der Regel geringer als 0.2 mg. Überdies wurde die Lösung des Jodids und die Lösung von Silbernitrat vor der Fällung sehr verdünnt, um soweit wie möglich die besprochene Okklusion zu vermeiden. Drittens kamen viel gröfsere Materialmengen zur Anwendung, so dafs zufällige Fehler von geringerer Bedeutung waren.

Bei allen Versuchen, mit Ausnahme der drei letzten, bestand das Rohr, in dem das Jod zur Wägung kam, aus Glas. Es hatte eine Länge von etwa 18 cm und einen äufseren Durchmesser von 1.8 cm. Die Enden des Rohres waren eingezogen und mit gutschliefsenden aufgeschliffenen Glaskappen versehen, um die Ver-

[1] Baxter und Tilley, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 303.
[2] Baxter und Tilley, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 305.

dampfung des Jods während der Wägung und der folgenden Behandlung zu vermeiden.

Man bereitete das Jod für die Wägung vor, indem man zuerst eine geeignete Menge von Jodsäure in einem Platinschiffchen im Strome reiner trockener Luft entwässerte, wie in der Mitteilung über die Analyse von Jodpentoxyd beschrieben ist. Die Luft war gereinigt durch Leiten über erhitzte Kupfergaze und dann durch ein System von Türmen mit Glasperlen, die befeuchtet waren mit Silbernitratlösung, einer Lösung von Kaliumhydroxyd und Kaliummanganat und konzentrierter Schwefelsäure mit einer geringen Menge Kaliumbichromat. Die endgültige Trocknung der Luft erfolgte durch Phosphorpentoxyd, das in einem Sauerstoffstrom frisch destilliert war. Der Apparat bestand vollkommen aus Glas, und alle Verbindungen waren zusammengeschmolzen. Das Schiffchen mit der Jodsäure stellte man in ein Hartglasrohr, durch das ein Luftstrom hindurchging, und erhitzte dies durch einen massiven Aluminiumofen,[1] der bereits früher beschrieben ist. Die erste Stufe der Entwässerung der Jodsäure findet schnell bei 100° statt, wenn sie vorher mit einer geringen Menge der Substanz vermischt wird, die bei dieser ersten Entwässerungsstufe auftritt, nämlich $HJO_3.J_2O_5$. Die Impfung mit diesem Stoff setzt nicht nur die Temperatur herab, bei der die Entwässerung beginnt, sondern vermindert auch die Feuchtigkeitsmenge, die schliefslich im Pentoxyd zurückbleibt.[2] Sobald kein Wasser mehr abgegeben wurde, erhöhte man die Temperatur, bis die zweite und endgültige Entwässerung bei etwa 220° begann. Schliefslich wurde das Pentoxyd 1 Stunde auf 240° erhitzt. Ein auf diese Weise getrocknetes Jodpentoxyd enthält nur etwas mehr als 0.002 % Feuchtigkeitsrückstand.[3] Das bei der Entwässerung auftretende Wasser wurde natürlich durch Erhitzen des Hartglasrohres sorgfältig entfernt.

Sodann verwandelte man das Jodpentoxyd in Jod und Sauerstoff, indem man den Teil des Rohres mit dem Schiffchen auf etwa 350° erhitzte. Das Jod liefs man sich in den kälteren Teilen des Rohres aufserhalb des Schiffchens kondensieren, obwohl natürlich hierdurch ein geringer Jodverlust stattfand. Während dieser Zersetzung mufs sicher die im Pentoxyd verbleibende Spur Feuchtigkeit

[1] Baxter und Coffin, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184; *Z. anorg. Chem.* **61**, 300.

[2] Baxter und Tilley, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 308.

[3] Baxter und Tilley, *Z. anorg. Chem.* **61** (1909), 308.

entfernt worden sein. Der Sicherheit wegen aber erhitzte ich das Jod, bevor es in das Wägerohr sublimiert wurde, in einem trockenen Luftstrom etwas über seinen Schmelzpunkt bei 114°. Das Wägerohr wurde dann an seine Stelle gebracht, indem man das eingezogene Ende des Hartglasrohres in das eine Ende des Wägerohres auf eine kurze Strecke hineinschob, während das Wägerohr von einem Glasträger gehalten wurde. Das Jod sublimierte beim vorsichtigen Anwärmen des Hartglasrohres langsam in das Wägerohr hinein. Schliefslich wurde das Jod im Wägerohr zum Schmelzen erhitzt und dann erstarren gelassen. Man setzte die Kappen auf das Wägerohr und liefs dies in der Nähe der Wage unter einer Glocke mit konzentrierter Schwefelsäure mehrere Stunden stehen. Das Wägerohr wurde nur mit sauberen, mit Korkspitzen versehenen Zangen gehandhabt. Da während der Sublimation des Jods das Hartglasrohr etwas angegriffen werden mufste, und da es möglich ist, dafs die so gebildeten Alkalijodide mit in das Wägerohr zum Jod übergerissen werden, so ersetzte man das Hartglasrohr nach den ersten fünf Versuchen durch ein Quarzrohr. Dieses besafs mehrere Einschnürungen aufserhalb des Teiles in dem das Schiffchen stand, welche dazu dienten, zunächst die Fortführung der Hitze an dem Rohr entlang in erheblichem Mafse zu verhindern, sowie die Rückdiffusion des Jods herabzusetzen. Da eine geringe Menge von unzersetztem Pentoxyd durch den ziemlich schnellen Sauerstoffstrom mitgenommen wurde, der sich bei der Zersetzung bildete, füllte man die erste Einschnürung des Quarzrohres lose mit einer Rolle von Platingaze, die auf Rotglut erhitzt wurde, so dafs Pentoxyd, das diese Einschnürung erreichte, vollständig in Sauerstoff und Jod verwandelt werden mufste. Tatsächlich liefs keine von diesen Änderungen eine merkliche Wirkung auf die Resultate erkennen. Das Jod von Probe III wurde aus einem Platinschiffchen in das Quarzrohr sublimiert und noch einmal von einem Teile des Rohres in den anderen, bevor man es endgültig in das Wägerohr sublimierte.

Um das Jod zu Jodwasserstoff zu reduzieren, löste man es in der Lösung von überschüssigem Hydrazinhydroxyd. Eine dickwandige Flasche aus Jenaer Glas von fast 2 l Inhalt war mit einer Kugelsäule versehen, die sorgfältig in den Hals eingeschliffen war. In der Flasche befand sich eine Menge von Hydrazinhydroxydlösung, die weit gröfser war als zur Umsetzung mit dem Jod erforderlich war. Das Hydrazin wurde aus dem Sulfat bereitet durch Destillation mit überschüssigem Natriumhydroxyd in einem Platingefäfs;

es wurde vor dem Gebrauch noch einmal destilliert. Das Wägerohr mit dem Jod wurde vorsichtig in die Flasche gebracht, wobei man die Stopfen entfernte, und die Kugelsäule wurde sofort nach dem Einbringen des Jodrohres aufgesetzt. Bei dieser Operation mag eine kleine Menge von Joddampf aus dem Rohr entwichen sein, während der sehr kurzen Zeit, der es der Luft ausgesetzt war. Da jedoch die gesamte Menge des Joddampfes, die in dem Rohr bei 20° enthalten war, nicht mehr als 0.03 mg[1] betrug, da sicher nur ein geringer Bruchteil des gesamten Dampfes in die Luft aufserhalb der Flasche entwichen sein konnte, und da besonders das Innere der Flasche und der Kugelsäule mit Hydrazinlösung befeuchtet war, kurz bevor man das Jodrohr einführte, so dafs aller Joddampf in der Flasche schnell absorbiert werden mufste, kann der Fehler aus dieser Quelle nur sehr klein gewesen sein. Die Lösung des Jods in Hydrazin erfolgt zu schnell, wenn das Jod nicht vorher geschmolzen ist, denn die Jodkristalle reduzieren infolge ihrer grofsen Oberfläche so schnell, dafs der aus der Flasche entweichende Stickstoffstrom möglicherweise Spuren von Joddampf mit sich führen kann. Da bei dieser Reaktion Säure gebildet wird, erwies es sich als vorteilhaft, die Lösung fast neutral zu halten durch gelegentlichen Zusatz von frisch destilliertem Ammoniak. Dies bedingte zwei Vorteile: erstens beschleunigt es die ziemlich langsame Lösung des geschmolzenen Jods, zweitens verhindert es das mögliche Entweichen von Jodwasserstoff aus der Flasche. Mehrere Prüfungen, bei denen der entwickelte Stickstoff von dem oberen Ende der Kugelsäule durch einen Wasserverschlufs hindurchgehen mufste, zeigten in der Tat, dafs auf diesem Wege kein Jod verloren ging.

Nachdem die Jodlösung auf etwa 1.5 l verdünnt war, brachte man sie in eine Flasche von 8 l Inhalt mit sorgfältig eingeschliffenem Stopfen für die Fällung. Einerlei ob die Lösung in diesem Augenblick ammoniakalisch war oder nicht, setzte man 20 ccm Salpetersäure von konstantem Siedepunkt zu, nachdem die Säure auf 1 l verdünnt und zur Zerstörung von salpetriger Säure gekocht war; wenn nämlich die Salpetersäure nicht frei ist von salpetriger Säure, wird Jod frei gemacht. Unmittelbar nach Zusatz der Salpetersäure, verschlofs man die Flasche und liefs sie noch eine Zeitlang stehen, nachdem alles freigemachte Jod durch das überschüssige Hydrazin reduziert

[1] Der Dampfdruck von Jod bei 20° ist 0.2 mm. Baxter, Hickey und Holmes, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 127. Das innere Volumen des Rohres war geringer als 10 ccm.

war. Bei allen Versuchen, mit Ausnahme der früheren, führte man die Säure durch ein langes Trichterrohr auf den Boden der Flasche, so dafs das Jod die Oberfläche der Lösung erst erreichen konnte, nachdem die Flasche geschlossen war. Die bei dieser Operation freigemachte Jodmenge war jedoch in keinem Falle so grofs, dafs dadurch ein merklicher Verlust durch Verdampfung eintreten konnte. Wenn die Lösung jetzt noch nicht ein Gesamtvolumen von fast 4 l hatte, so wurde sie bis auf dies Volumen verdünnt.

Eine Silbermenge, die einige wenige Zehntel Milligramm mehr betrug als zur Bindung des Jods erforderlich war, wurde abgewogen, und zwar der gröfsere Teil in Form von Stücken, von denen jedes mehrere Gramme wog, während die letzte Menge aus sehr kleinen geglühten elektrolytischen Kristallen bestand. Dies Silber wurde in frisch destillierter Salpetersäure gelöst, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, und zwar in einer mit Kugelsäule versehenen Flasche, um verspritzte Tröpfchen zurückzuhalten. Das Silber löste sich aber so langsam, dafs nur sehr geringes Aufschäumen stattfand, indem sich salpetrige Säure anstatt Stickoxyd bildete. Man verdünnte die Lösung dann weiter und erhitzte sie, bis sie frei war von salpetriger Säure. Sodann verdünnte man die Silbernitratlösung auf ein Gesamtvolumen von fast 4 l und setzte sie langsam zu der Lösung von Jodwasserstoffsäure in der Fällungsflasche unter fortwährendem Schütteln während der Fällung. Man schüttelte das Fällungsgefäfs eine kurze Zeitlang heftig und liefs es dann wenigstens 1 Woche unter gelegentlichem Schütteln stehen, bis die obenstehende Flüssigkeit vollkommen klar erschien. Diese filtrierte man dann durch einen Gooch-Monroe-Neubauertiegel mit einer sehr dichten Schicht von Platinschwamm, so dafs man trotz sehr langsamer Filtration doch sicher war, dafs jedes Teilchen von suspendiertem Silberjodid bei der Filtration entfernt wurde. Die filtrierte Lösung wurde auf ein sehr kleines Volumen eingedampft, bis der gröfsere Teil der freien Salpetersäure ausgetrieben war. Am Schlufs der Verdampfung schieden sich kleine Mengen von Kieselsäure aus. Dementsprechend wurde die Flüssigkeit vor der Fällung des Silbers in eingedampftem Filtrat ein zweites Mal durch den Neubauertiegel filtriert. Das Gesamtvolumen der Lösung nach der zweiten Filtration betrug nicht mehr als 100 ccm und häufig nur 50 ccm. Zu dieser Lösung setzte man eine Lösung von reiner Jodwasserstoffsäure, die grofs genug war, um das Silber vollständig zu fällen. Die Flüssigkeit mufste meistens mehrere Tage stehen, bevor sich das

opaleszente Silberjodid koaguliert hatte, um filtriert werden zu können. Dann sammelte man den Niederschlag auf einem kleinen gewogenen Neubauertiegel und wog ihn nach dem Erhitzen auf 200°. Um zu zeigen, dafs bei dieser Filtration kein Silberjodid verloren ging, verdampfte man das Filtrat bei mehreren Versuchen auf ein kleines Volumen und prüfte es in dem Nephelometer auf Silber, aber immer mit durchaus negativem Ergebnis. Die Menge des Silbers war bei jedem Versuch so sorgfältig vor der Fällung richtig abgewogen, dafs der Silbergehalt des Filtrates nur selten auf mehr als 0.5 mg anstieg, und bei allen Versuchen mit Ausnahme von zwei der letzten, war er geringer als 0.2 mg.

Bei jedem Versuch verlor das Glasrohr, in dem das Jod zur Wägung kam, etwas an Gewicht. In wenigen Fällen belief sich der Verlust auf 0.3 mg, obwohl er häufig kaum mehr als 0.1 mg betrug. Dieser Gewichtsverlust mufste wahrscheinlich zum Teil zurückgeführt werden auf die Einwirkung des Jods auf das Glas unter Bildung löslicher Jodide. Da diese Jodide sich bei der Reduktion des Jods auflösen mufsten, so war der Fehler aus dieser Quelle beträchtlich kleiner als der Gewichtsverlust des Rohres. Überdies ist es sehr wahrscheinlich, dafs der Gewichtsverlust des Wägerohres zum Teil bedingt war durch die lösende Wirkung der ammoniakalischen Hydrazinlösung und möglicherweise durch mechanischen Angriff der geschliffenen Fläche während der Behandlung.

Bei den letzten 3 Versuchen wurde das Glaswägerohr durch ein ähnliches Quarzrohr mit Glaskappen ersetzt. Obwohl der Gewichtsverlust durch diese Änderung sich etwas verminderte, konnte er doch nicht ganz vermieden werden; die Verluste bei den beiden ersten dieser 3 Versuche betrugen 0.00010 und 0.00020 g. Bei diesen 3 Versuchen ist es wahrscheinlicher, dafs die Schwierigkeit zurückzuführen war auf die lösende Wirkung der Hydrazinlösung und auf Abschleifen als auf die Wirkung des Jods auf Quarz. Wenn dies zutrifft, so würden die Ergebnisse überhaupt nicht durch den Gewichtsverlust des Rohres beeinflufst werden.

Eine der Hauptgefahren bei diesen Versuchen liegt in der Okklusion von Silbernitrat durch das Silberjodid. Aus diesem Grunde wurden die Lösungen vor der Fällung so weit verdünnt, wie nur möglich. Bei den ersten 10 Analysen betrugen die Volumina der zwei Lösungen vor der Fällung nahezu 4 l, während bei den drei letzten Analysen die Volumina zwischen 7 und 8 l lagen. Die Konzentrationen wechselten demnach zwischen $^1/_{80}$-norm.

bei Analyse 5 und $^1/_{30}$-norm. bei Analyse 2. Die Tatsache, dafs die Ergebnisse von der Konzentration unabhängig zu sein scheinen, ist ein entschiedener Beweis dafür, dafs die Okklusion nicht sehr erheblich sein konnte. Trotzdem wurde der Versuch gemacht, einen weiteren Beweis dafür zu finden, dafs diese Okklussion zu vernachlässigen wäre, dadurch dafs man bei 2 Analysen (9 und 10) in der umgekehrten Reihenfolge fällte, d. h. indem man die Lösung von Jodwasserstoffsäure in die Silbernitratlösung hineingofs. Obwohl die Gelegenheit zur Okklusion von Silbernitrat offenbar bei diesen beiden Versuchen sehr viel gröfser war als bei den anderen, stimmen die Ergebnisse der Analysen 9 und 10 so gut mit denen der anderen überein, dafs nur sehr geringe Zweifel noch darüber auftreten können, dafs die Okklusion von Silbernitrat verhindert ist. Ein ähnlicher Beweis wurde erhalten bei der Analyse von Jodpentoxyd.[1]

Die Löslichkeit von Silberjodid ist von KOHLRAUSCH[2] zu 0.0000035 g im Liter bei 21° gefunden worden. In 8 l Mutterlauge würden sich demnach nur 0.00003 g Silberjodid auflösen, während die Waschwässer eine Spur mehr enthielten. Die Korrektur für die äquivalente Menge von Silber oder Jod würde nicht auf mehr als 0.0002 % bei den ersten 10 Analysen ansteigen. Bei den letzten 3 Analysen betrug das Volumen der Mutterlauge wenigstens 16 l. Demnach stieg das gelöste Silberjodid auf 0.00006 g an; da jedoch bei den drei letzten Versuchen gröfsere Materialmengen benutzt worden waren, fällt auch hier die durch die Löslichkeit bedingte Korrektur nicht gröfser aus.

Der Beweis, dafs der Neubauertiegel ein wirksamer Filtrierapparat ist, liegt in der Tatsache, dafs bei vielen Analysen die aus dem Filtrat erhaltene Silberjodidmenge nicht viel gröfser war als die gelöste Menge. Überdies fand sich bei einer Analyse — der einzigen beendeten, die nicht in der folgenden Tabelle enthalten ist — dafs das Filtrat nur eine Spur Silber enthielt. Der bei allen Analysen verwendete Tiegel liefs mit dem Vakuum einer Wasserpumpe 1—2 l Lösung in der Stunde passieren.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse aller beendigten Analysen mitgeteilt, mit Ausnahme der soeben erwähnten, bei der sich kein Silber im Filtrat fand. Wenn das bei diesem Versuch benutzte Silber genau dem angewandten Jod äquivalent gewesen

---

[1] l. c. S. 314.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 355.

wäre, so würde sich ein Verhältnis von Silber zu Jod = 0.849916 ergeben, das sehr nahezu den anderen Analysen entspräche; da es aber unsicher ist, ob das Silber zur vollständigen Bindung des Jods ausreichte, und da sich bei der Analyse ein kleiner Zwischenfall ereignete, hielten wir es für klüger, dieses Resultat bei der Berechnung des Mittelwertes auszulassen.

Die Gewichte von Silber und Jod sind für das Vakuum korrigiert durch Abziehen von 0.000031 für jedes scheinbare Gramm Silber und Addieren von 0.000099 für jedes scheinbare Gramm Jod.[1] Die Gewichte wurden sorgfältig geeicht nach der von RICHARDS beschriebenen Methode.[2]

Verhältnis von Silber zu Jod.

Nr. der Analyse	Silberprobe	Jodprobe	Gewicht des Silbers im Vakuum, g	Gewicht des Jods im Vakuum, g	Gewicht des Silberjodids korr. für Löslichkeit g	Korr. Gew. des Silbers im Vakuum g	Verhältnis Ag : J
1	A	I	7.65478	9.00628	0.00022	7.65468	0.849927
2	A	I	11.43208	13.45067	0.00062	11.43179	0.849905
3	A	I	10.08602	11.86648	0.00067	10.08571	0.849933
4	A	II	7.24530	8.52461	0.00070	7.24498	0.849890
5	A	II	5.46366	6.42840	0.00033	5.46351	0.849902
6	B	II	7.05651	8.30266	0.00022	7.05641	0.849897
7	B	III	8.45918	9.95288	0.00030	8.45904	0.849909
8	A	II	5.92510	6.97131	0.00042	5.92591	0.849899
9	A	II	7.97952	9.38852	0.00055	7.97927	0.849897
10	C	II	5.58238	6.56811	0.00015	5.58231	0.849911
11	A	III	16.03919	18.87136	0.00036	16.03902	0.849913
12	A	II	15.16312	17.84091	0.00136	15.16249	0.849872
13	D	II	12.71182	14.95666	0.00027	12.71170	0.849902
						Mittel:	0.849906

Eine sorgfältige Prüfung der vorstehenden Tabelle zeigt, dafs weder die Änderungen in den benutzten Proben von Silber und Jod noch in den Analysenmethoden einen merklichen Einfluſs auf die Ergebnisse ausübten. Der äufserste Unterschied in dem Verhältnis von Silber zu Jod beträgt 0.007 %; aber alle Versuche, mit Ausnahme von dreien stimmen, auf 0.003 % überein, und die letzten 10 Analysen auf 0.005 %. Der letzte Mittelwert ist 0.005 % niedriger als das früher erhaltene Resultat 0.849943, während keine

[1] Berechnet aus den folgenden Dichten: Gewichte 8.3; Silber 10.49; Jod 4.93; Luft 0.0012.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

der 13 Analysen ein so hohes Resultat liefert wie die obige Zahl. Dies Ergebnis bestätigt den vorher ausgedrückten Argwohn, dafs das bei früheren Bestimmungen des Verhältnisses Silber zu Jod erhaltene Silberjodid durch okkludierte Stoffe verunreinigt war.

Vereinigt man das mittlere Verhältnis mit dem von Silber zu Jodpentoxyd, 0.646230, so findet man das Atomgewicht von Silber = 107.864 und das des Jods = 126.913. Auf der Basis von 107.864 für das Atomgewicht von Silber liefert der ältere Wert des Verhältnisses Silber: Jod die Zahl 126.907 als Atomgewicht von Jod d. h. der neuere Wert steigert das Atomgewicht von Jod bezogen auf Silber um 0.006 Einheiten.

Es ist von Interesse festzustellen, dafs ein Fehler von 0.0003 % im positiven Sinne im Verhältnis Silber : Jod notwendig ist, um das scheinbare Atomgewicht des Silbers um 0.001 Einheiten zu erniedrigen, während ein Fehler von 0.0002 % im negativen Sinne im Verhältnis Silber : Jodpentoxyd denselben Einflufs ausübt. Die Übereinstimmung des Endwertes für das Atomgewicht von Silber mit dem neuerdings von Richards und Willard gefundenen 107.871 ist so zufriedenstellend wie man nur erwarten kann, wenn man die bei den beiden Untersuchungen benutzten ganz verschiedenen Methoden in Betracht zieht. Es kann wohl kaum bezweifelt werden, dafs das Atomgewicht von Silber näher an 107.87 als an 107.89 liegt, dem allgemein angenommenen Wert. Eine weitere Prüfung des Verhältnisses von Silber zu Jod ist wünschenswert, und es wird beabsichtigt, die Untersuchung fortzusetzen durch neue Bestimmungen des Verhältnisses von Silber zu Silberjodid und von Silberchlorid zu Silberjodid.

Der Carnegie Institution of Washington und dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University bin ich für die notwendigen Platin- und Quarzapparate sehr zu Dank verpflichtet.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. November 1910.

Über das Sulfammonium und seine Beziehungen zum Schwefelstickstoff.[1]

Von

Otto Ruff und Leopold Hecht.

Mit 4 Figuren im Text.

In einer 1905 unter dem gleichen Titel veröffentlichten Untersuchung[2] hat der eine von uns gemeinschaftlich mit Emil Geisel gezeigt, dafs sich Schwefel in flüssigem Ammoniak entsprechend dem Schema:

$$10S + 4NH_3 = 6H_2S + N_4S_4$$

in Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff überführen läfst und dafs umgekehrt auch 6 Mol Schwefelwasserstoff mit 1 Mol Schwefelstickstoff oder äquivalenten Mengen von dessen Spaltprodukten [$S(NH)_2$ und $S_2(NH)_2$] wieder die merkwürdige dichroitische blaurote Schwefel-Ammoniaklösung geben. Wir hatten aufserdem die Beobachtung gemacht, dafs beim Verdunsten einer Schwefel-Ammoniaklösung im Wasserstoffstrome zum Schlufs Schwefelwasserstoff auftritt und daraufhin geschlossen, dafs sich in der Schwefel-Ammoniaklösung Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff in Form ihrer Ammoniakverbindungen, der Schwefel zum Teil kolloidal gelöst, in leicht verschiebbarem Gleichgewicht befinden, sowie auch dafs Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff für die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem Ammoniak von Bedeutung seien. Wir liefsen es dabei dahingestellt, in welcher Menge die einzelnen der genannten Stoffe in einer solchen Schwefel-Ammoniaklösung zugegen wären.

Die Bildung von Schwefelwasserstoff unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen haben auch Lebeau und Damoiseau[3]

[1] Die Arbeit ist in ausführlicherer Form z. T. als Inaugural-Dissertation von Leopold Hecht, Danzig 1910 gedruckt worden; sie stützte sich hinsichtlich der Apparatur und Arbeitsbedingungen auf Vorversuche, die Otto Ruff gemeinschaftlich mit Martin Neufeld gelegentlich des letzteren Diplomarbeit ausgeführt hatte.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2659.

[3] *Compt. rend.* **144** (1907), 1422.

beobachtet, gleichzeitig aber gefunden, dafs Schwefelwasserstoff nur bei Gegenwart von Spuren Wasser frei werde, nicht aber, wenn eine absolut trockene Ammoniaklösung Verwendung finde und wenn diese im Vakuum, anstatt in einem lebhaften Wasserstoffstrome verdunstet werde; denn den letzteren absolut trocken einzuführen, sei nahezu unmöglich. Unsere Schlufsfolge bezüglich der Bedeutung des Schwefelwasserstoffs für die Bildung und Existenz dieser Lösungen verlor, sofern dies richtig war, eine ihrer Hauptstützen und eine neue Untersuchung dieser Lösungen erschien uns erforderlich.

Gegenüber den früheren, mehr qualitativen Versuchen liefs sich ein Fortschritt und eine Entscheidung der schwebenden Fragen nur noch von einer mehr quantitativen Untersuchung erwarten ähnlich derjenigen, die wir gemeinschaftlich mit J. Zedner an den Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak durchgeführt hatten.[1] Die letztere hatte ergeben, dafs Natrium und flüssiges Ammoniak offenbar eine Verbindung etwa der Zusammensetzung $Na.5\,NH_3$ bilden.

Dafs auch der Schwefel mit flüssigem Ammoniak unter Bildung einer oder mehrerer Verbindungen reagiert, war nach den bisherigen Untersuchungen sowohl von Moissan,[2] wie auch von Ruff und Geisel (l. c.) nicht zu bezweifeln; zweifelhaft war nur die Zahl, Zusammensetzung und Zugehörigkeit dieser Verbindungen.

Erneute Versuche, diese Verbindungen in fester Form zu isolieren, waren wenig aussichtsreich und sind auch bis jetzt erfolglos geblieben. Beim Verdunsten der Schwefel-Ammoniaklösungen bei Zimmertemperatur bleibt stets nahezu reiner Schwefel zurück und beim Abkühlen scheiden sich auch aus den konzentrierten Lösungen feste Stoffe erst unterhalb der Schmelztemperatur des Ammoniaks ab; eine Kristallisation erzielt man zwar auch durch Eindunsten konzentrierter Lösungen bei tiefer Temperatur; aber die ausgeschiedenen rotvioletten Kristalle sind äufserst unbeständig und von der Mutterlauge kaum zu befreien. Die in der Lösung enthaltene Verbindung läfst sich frei von flüssigem Ammoniak ebenso wie in Äther und Chloroform auch in absoluten Alkohol von -78^0 überführen, indem man die Ammoniaklösung in eine Mischung aus absolutem Alkohol und fester Kohlensäure einträgt und die violett gefärbte Lösung von Ammoniumkarbaminat abfiltriert; aber sobald der Alkohol wärmer wird, entfärbt sich die Lösung und es scheidet sich Schwefel aus. So blieb denn nur noch eine Untersuchung der flüssigen Gemische bzw.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1908), 1948.

[2] *Compt. rend.* **132** (1901), 510.

Lösungen selbst übrig, die nach den hierfür allgemein üblichen Regeln in der Weise durchgeführt werden mufste, dafs bestimmte Eigenschaften der Lösung in ihrer zahlenmäfsigen Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösung verfolgt wurden.

An den Schwefel-Ammoniaklösungen haben wir dementsprechend einerseits die Abhängigkeit ihrer Erstarrungstemperatur von der Konzentration und andererseits die Abhängigkeit ihrer Sättigungskonzentration von der Temperatur ermittelt; an den Schwefelstickstofflösungen dagegen haben wir die Abhängigkeit ihrer Farbe und Lichtdurchlässigkeit von ihrem Gehalt an Schwefelwasserstoff verfolgt.

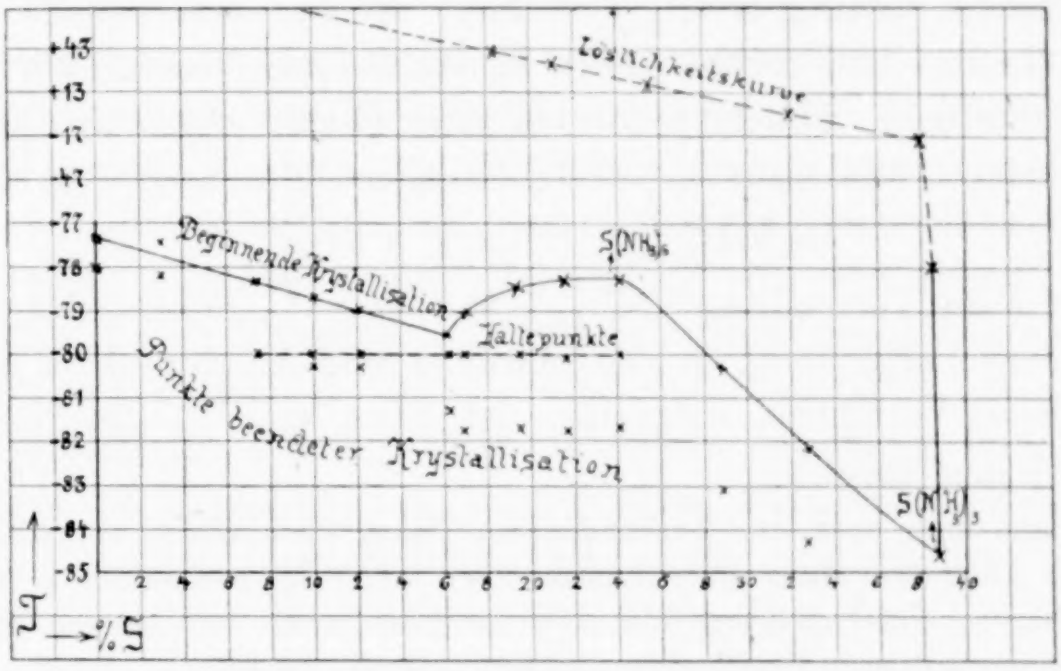


Fig. 1.

Zustandsdiagramm der Schwefel-Ammoniaklösungen.

Schliefslich haben wir einzelne der letzterwähnten Lösungen spektrometrisch auch noch mit solchen verglichen, die aus Schwefel und Schwefelwasserstoff, aber mit gleichem Gehalt an Schwefel bereitet worden waren; dabei war der Berechnung der Schwefelkonzentration die oben gegebene Gleichung zugrunde gelegt worden.

Die an den Schwefel-Ammoniaklösungen gesammelten Beobachtungen sind in beistehendem Zustandsdiagramm vereint. In demselben sind die Schwefelkonzentrationen in Prozenten Schwefel auf 100 g Lösung als Abszissen, die Temperaturen als Ordinaten aufgetragen. Oberhalb -77^0 ist der Temperaturmafsstab 30 mal gröfser gewählt; die daselbst verlaufenden Grenzlinien sind deshalb gestrichelt gezeichnet.

Die Erstarrungskurve (die Temperaturen beginnender Kristallisation vereinend) des Zustandsdiagramms verläuft zwischen -77.34^0

bis -84.6^0; sie hat ein Eutektikum bei -79.7^0 und $16.3\,\%$ Schwefel, das sich bis $24\,\%$ Schwefel noch verfolgen läfst, und ein sehr flaches Maximum bei -78.3^0 mit ca. $24\,\%$ Schwefel; die Kurve fällt danach ab und endet im Schnittpunkt mit der Löslichkeitskurve. Die einzeln gezeichneten Punkte unterhalb der Erstarrungskurve sind Punkte beendeter Kristallisation, soweit sich diese aus den Erstarrungskurven entnehmen liefsen. Das Diagramm weist auf die Existenz zweier Verbindungen von Schwefel mit Ammoniak hin: $S(NH_3)_6$ und $S(NH_3)_3$. Die erste Verbindung ist durch das Vorhandensein eines Maximums in der Erstarrungskurve und die eutektischen Haltepunkte bei -80^0, welche sich noch bis ca. $24\,\%$ S verfolgen lassen, angezeigt; sie hat etwa die Zusammensetzung $S(NH_3)_6$, ist aber, wie aus dem flachen Verlauf des Maximums und ihrem weiten Kristallisationsintervall hervorgeht, nicht einheitlich, vielmehr schon bei ihrer Erstarrungstemperatur teilweise zersetzt, bzw. wahrscheinlich dissoziiert, etwa nach dem Schema:

$$S(NH_3)_6 \rightleftarrows S(NH_3)_3 + 3\,NH_3$$

Die reine Verbindung $S(NH_3)_6$ würde $23.88\,\%$ Schwefel enthalten; eine andere Verbindung, welche Schwefel und Ammoniak in stöchiometrischem Verhältnis enthielte, ist über und in der Nähe von $24\,\%$ S kaum möglich.

Nimmt man aber das Vorhandensein dieser Verbindung an, dann mufs auch das Auftreten eines Haltepunktes (bei -80^0) in Schmelzen solcher Zusammensetzung eine Erklärung finden, wenn dieser auch nur in ganz geringem Mafse vorhanden ist. Die Erklärung läfst sich in der oben erwähnten Dissoziation der Verbindung finden; dieselbe müfste unter der Erstarrungstemperatur des Eutektikums zu solchem Betrag vorhanden sein, dafs sich neben $S(NH_3)_6$ bei -80.0^0 gröfsere Mengen NH_3 ausscheiden könnten, denen dann erst noch bis ca. -82.3^0 (beendete Kristallisation) eine Ausscheidung von Mischkristallen mit der zweiten Verbindung $S(NH_3)_3$ nachfolgte.

Die Existenz der zweiten Verbindung $S(NH_3)_3$, die auch Moissan schon angenommen hat, wird durch den Verlauf der Löslichkeitskurve gesichert. Die Löslichkeit des Schwefels ist von -20.5^0 bis -84.6^0 innerhalb der Versuchsfehler nahezu konstant und unabhängig von der Temperatur und beträgt bei -84.6^0 38.85 g Schwefel auf 100 g Lösung, während eine Verbindung obiger Zusammensetzung $38.5\,\%$ Schwefel enthielte. Die Annahme einer Verbindung solcher Zusammensetzung ist, da bei Lösungen mit $28.84\,\%$ und $32.77\,\%$ Schwefel ausgesprochene Haltepunkte bei -84.6^0 nicht beobachtet wurden, nur dann möglich, wenn diese Verbindung mit der ersten Mischkristalle bildet, und sofern ihr Lösungsvermögen für Schwefel so gering ist, dafs die Erstarrungstemperatur der reinen Verbindung mit der Er-

starrungstemperatur ihres Eutektikums mit Schwefel nahezu zusammenfällt. Oberhalb -20^0 steigt die Löslichkeitskurve in leichter Krümmung an; die Löslichkeit nimmt ab und wird, wie auch schon Moissan festgestellt hat, etwas über 100^0 gleich Null.

Der Verlauf der Erstarrungskurve ist, sofern man von der Erstarrungstemperatur der 3%igen Lösung absieht, zwischen 0 und 16.3% ein nahezu geradliniger und erlaubt eine Berechnung der ungefähren mittleren Molekulargröfse der Schwefelverbindungen in diesen Lösungen. Man findet sie zu etwa dem Zweifachen der Formel $S(NH_3)_3$ uud zu etwa dem 2.4fachen der Formel $S(NH_3)_6$. Das Schwefelmolekül ist in der Lösung also mindestens zweiatomig an Ammoniak gebunden. (Die Konstante der molekularen Schmelzpunktserniedrigung des Ammoniaks wurde hierbei zu 7.25 angenommen.)

Die Konstanz der Löslichkeit des Schwefels in flüssigem Ammoniak innerhalb eines beträchtlichen Temperaturintervalls, für welche wir in der auch durch unsere übrigen Beobachtungen wohl begründeten Annahme einer Verbindung die Erklärung gesucht haben, findet ihre Parallele in der Löslichkeit des Lithiums unterhalb 0^0 und derjenigen des Kaliums unterhalb 0^0.[1] Wir zögern heute deshalb nicht mehr, auch in diesen Lösungen flüssige Verbindungen des Ammoniaks mit den gelösten Metallen der Zusammensetzung $Li.4NH_3$ und $K.5NH_3$ zu sehen und stellen sie der Natriumverbindung $Na.5NH_3$ an die Seite. Es mag aber im Hinblick auf die früheren Eröterungen und die Tatsache, dafs selbst einige der neuesten Lehrbücher keine Notiz von ihnen nahmen, ausdrücklich bemerkt werden, dafs diese flüssigen Metallverbindungen sowohl hinsichtlich ihrer Zusammensetzung wie auch hinsichtlich ihrer Eigenschaften nichts mit den von Joannis und von Moissan „Metallammonium“ genannten, mit Lösung durchtränkten Metallen („$Li.NH_3$“, „$K.NH_3$“, „$Na.NH_3$“) zu tun haben.

Moissan nahm auch im vorliegenden Fall an, dafs der Schwefel-Ammoniaklösung ein „Sulfammonium“ der Zusammensetzung $S(NH_3)_2$ zugrunde liege; er schrieb von dieser Verbindung: „Sulfammonium“ hat die Eigenschaft, sich mit einer je nach der Temperatur schwankenden Menge Mol Ammoniak zu verbinden. Die Verbindung ist bei starkem Druck und niederer Temperatur beständig, bei gewöhnlicher Temperatur ist das Sulfammonium vollkommen dissoziiert.“ Unsere Beobachtungen haben einen Anhalt für die Existenz einer Verbindung der Zusammensetzung $S(NH_3)_2$,

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 828.

eines „Sulfammoniums“ auch diesmal nicht ergeben; aber sieht man hiervon ab, so wird man finden, dafs die Ergebnisse der Moissanschen Arbeit, die wir bereits früher eingehend würdigten, im übrigen doch den Rahmen bildeten, den wir mit diesen Untersuchungen auszufüllen uns bemühten.

Die Lichtdurchlässigkeit der Schwefelstickstofflösungen haben wir für sechs verschiedene Wellenlängen gemessen.

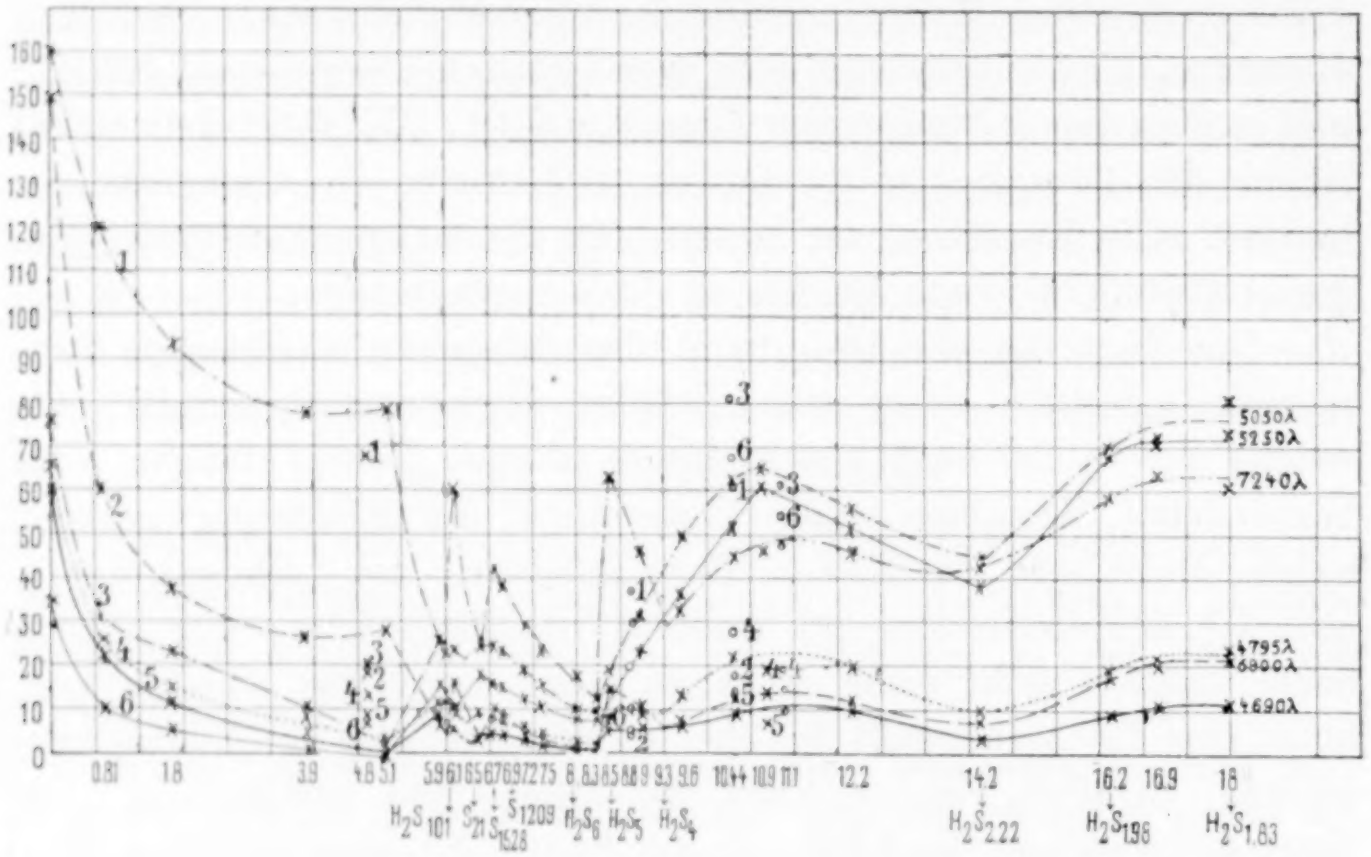


Fig. 2.

Lichtdurchlässigkeit von Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstofflösungen.

Wir arbeiteten dabei in der Weise, dafs wir zu immer gleichen Mengen Schwefelstickstoff und Ammoniak steigende Mengen von Schwefelwasserstoff fügten; unsere Messungen wurden bei allen Versuchen unter völlig gleichen Bedingungen durchgeführt, sowie von Zeit zu Zeit wiederholt. Das Ergebnis unserer Beobachtungen zeigt das beistehende Diagramm.[1]

In demselben sind die gemessenen Lichtdurchlässigkeiten als Ordinaten, die Schwefelwasserstoffkonzentrationen in Molen auf 1 Mol

[1] Die darunter befindliche Zahlenreihe gibt die H_2S-Konzentration für den darüber stehenden Versuch; die Formeln darunter sollen nicht etwa wirklichen Verbindungen entsprechen (s. u.), sondern der mittleren Zusammensetzung der in der Lösung enthaltenen Molarten für die ausgezeichnete Punkte der Kurve geben, bei denen sie angeschrieben sind. Man kommt zu diesen wenn man der Gleichung $N_4S + 6H_2S \rightleftharpoons 10S + 4NH_3$ folgend, da H_2S-Konzentrationen in At. S + Mol H_2S umrechnet. Z. B. 6.1 H_2S auf 1 Mol N_4S_4 gibt 10 S + 0.1 H_2S entsprechend der mittleren Zus. H_2S_{101}.

N_4S_4 als Abszissen verwertet; die für jede einzelne Wellenlänge ermittelten Werte sind zu einem Kurvenzug vereint, der zahlreiche Maxima und Minima aufweist. Diese Kurven geben in überraschend anschaulicher Weise ein Bild von dem verwickelten Ablauf der Reaktion zwischen Schwefelstickstoff und Schwefelwassertoff; denn es läfst sich, wie wir an anderer Stelle zeigen,[1] rein rechnerisch der Nachweis führen, dafs der Anzahl der Maxima und Minima eine mindestens ebenso grofse Zahl neuer Verbindungen bzw. Molekülarten entsprechen mufs, welche aus der Umsetzung von Schwefelstickstoff mit Schwefelwasserstoff hervorgehen. Leider lassen sich aber nach der Lage dieser Maxima und Minima bezüglich der Zusammensetzung der zugehörigen Verbindungen nur ungefähre Angaben machen, so dafs speziell über die in der Nähe der reinen Schwefel-Ammoniaklösung auftretenden Verbindungen, welche die Schwefel-Ammoniakverbindungen begleiten könnten, keine Aussagen möglich sind. Gleichwohl ergibt sich aus diesen Kurvenzügen und der direkt zu beobachtenden Änderung der Farbe konzentrierter Lösungen (s. u.) mindestens das Folgende: Ehe der Schwefelstickstoff durch den Schwefelwasserstoff völlig zu Schwefel zersetzt wird, bilden sich aus ihm und Schwefelwasserstoff mindestens drei verschiedene Molekülarten als Zwischenprodukte. Alle drei sind in konzentrierterer Lösung tiefblau gefärbt; die blaue Farbe ist dann am reinsten, wenn der Lösung auf 1 Mol Schwefelstickstoff ca. 2—4 Mole Schwefelwasserstoff zugesetzt worden sind. Bei weiterem Schwefelwasserstoffzusatz nimmt die Lösung einen immer stärker werdenden roten Ton an, so dafs die Schwefel-Ammoniaklösung ($N_4S_4 + 6H_2S$) selbst, obwohl fast rein blau ablaufend, im durchfallenden Licht doch tiefdunkel rotviolett erscheint. Die an dieser Schwefel-Ammoniaklösung ermittelten Werte der Lichtdurchlässigkeit erscheinen in unseren Kurven als Grenzwerte; es liegt ihnen also auch hiernach im Einklang mit unseren sonstigen Beobachtungen eine neue selbständige Molekülart — wohl das obenerwähnte $[S(NH_3)_n]_2$ — zugrunde.

Weitere Zugabe von Schwefelwasserstoff zu der Schwefelammoniaklösung bringt zwei Maxima und zwei Minima, denen bei $8.5\,H_2S$ auf $1\,N_4S_4$, d. h. etwa bei $(NH_4)_2S_5$ wieder ein Maximum folgt. Es bilden sich also aus Schwefel und Schwefelwasserstoff im flüssigen Ammoniak zunächst wenigstens vier neue Molekülarten, von denen zwei mit der Gegenwart der bekannten roten Verbindungen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **76** (1911), Heft 1.

$(NH_4)_2S_7$ und $(NH_4)_2S_9$ gedeutet werden können, die beiden anderen aber eine Deutung auf Grund von Analogieschlüssen zurzeit nicht gut gestatten. Der letzte Teil unserer Kurvenzüge bringt eine hübsche Parallele zu den von KÜSTER und HEBERLEIN für Polysulfide in wässerigen Lösungen entwickelten Anschauungen.[1] Denn die Lage der daselbst auftretenden Grenzwerte und deren flache Entwickelung führt ganz von selbst zu der Deutung, dafs die neuen Molekülarten, die diese Grenzwerte veranlassen, die Ammoniumpolysulfide $(NH_4)_2S_5$ bis $(NH_4)_2S_2$ sind, deren sich immer mehrere zugleich in der Lösung in bestimmtem Gleichgewicht befinden.

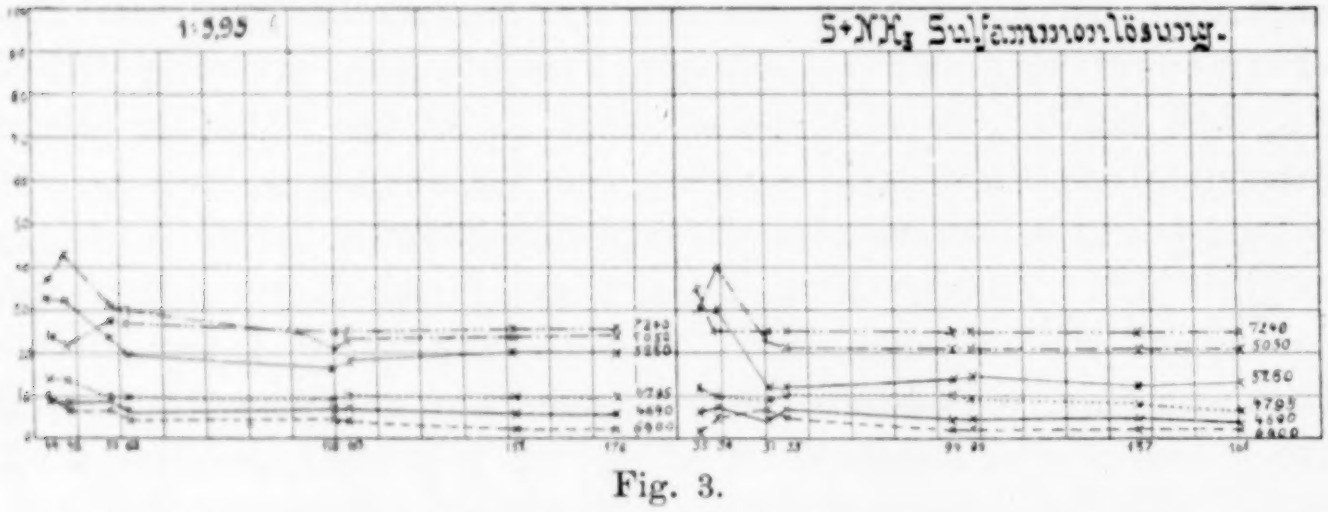


Fig. 3.

Einfacher war das Ergebnis derjenigen unserer spektrometrischen Versuche, bei denen einige der oben besprochenen Lösungen mit solchen gleichkonzentrierter Lösungen verglichen wurden, in denen elementarer Schwefel und Schwefelwasserstoff aufgelöst worden waren; wir geben beistehend zwei Diagramme, einerseits für eine reine Schwefel-Ammoniaklösung, andererseits für eine solche aus 1 Mol N_4S_4 mit 5.95 Mol H_2S, in denen die Abhängigkeit der Lichtdurchlässigkeit (Ordinate) von dem Alter der Lösung in Tagen (Abszisse) zur Darstellung gebracht ist (Fig. 3). Die Identität beider Lösungen ergibt sich daraus ohne weiteres und der uns von LEBEAU und DAMOISEAU gemachte Einwand, dafs die aus Schwefelstickstoff und Schwefelwasserstoff bereiteten Lösungen mit Schwefel-Ammoniaklösungen nicht identisch sein könnten, wird damit endgültig widerlegt.

Diese Diagramme zeigen gleichzeitig, dafs sich das Gleichgewicht zwischen Schwefelstickstoff, Schwefelwasserstoff und flüssigem Ammoniak äufserst langsam einstellt; unsere früheren Schlufsfolgerungen sind, soweit sie eine leichte Verschiebbarkeit dieser Gleichgewichte in Schwefel-Ammoniaklösungen voraussetzten, somit nicht länger zu halten.

[1] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 53 und **44** (1905), 431.

Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff, die sich im Verdampfungsrückstand dieser Lösungen nur in sehr geringer Menge nachweisen lassen, können in diesen Lösungen selbst nur in sehr kleiner Konzentration zugegen sein.

Dafs sich Schwefelwasserstoff in Schwefelammoniaklösungen auch bei sorgfältigstem Ausschlufs von Feuchtigkeit findet, halten wir nach erneuter Prüfung unserer früheren Versuche trotz des Einwandes von Lebeau und Damoiseau für erwiesen.

Der eine von uns fand gelegentlich einer Nachprüfung des Versuches der genannten Herren, dafs der Rückstand einer im Vakuum verdampften völlig trockenen Schwefelammoniaklösung auch bei sorgfältigster Arbeit beim Auslaugen mit Wasser noch eine Lösung liefert, die mit Bleinitrat eine blauschwarze Fällung gibt; und gelegentlich unserer Löslichkeitsbestimmungen in der vorliegenden Arbeit haben wir festgestellt, dafs beim Abdunsten von Lösungen, die bei sorgfältigstem Ausschlufs von Feuchtigkeit hergestellt worden waren, in langsamem, sorgfältig getrocknetem Wasserstoffstrome das Auftreten von Schwefelwasserstoff zwar nicht bei Zimmertemperatur, wohl aber dann zu beobachten war, wenn der von flüssigem Ammoniak befreite Rückstand ca. $^1/_4$ Stunde auf 100° erwärmt worden war. Die Mengen Schwefelwasserstoff, welche wir nach dem Verdunsten unserer Lösungen aus deren Rückstand durch 3—4 stündiges Erwärmen isolierten, waren freilich nur äufserst gering — zwischen 0.0030—0.0075 g auf 0.5 g Schwefel je nach der Temperatur, bei der die Lösungen hergestellt worden waren.

Ob sie in diesen geringen Konzentrationen Neben- oder Zwischenprodukte bei der Bildung der Schwefel-Ammoniakverbindungen sind, ist nunmehr auch nur noch von untergeordneter Bedeutung. Mit dem Nachweis, dafs diese Lösungen wirkliche Verbindungen von Schwefel mit Ammoniak enthalten, ist unsere Hypothese, dafs sie kolloidalen Schwefel mit Schwefelammonium als Solbildner enhielten, bedeutungslos geworden; sie war die Veranlassung für Lebeaus und Damoiseaus und unsere eigene Untersuchung und hat damit ihren Dienst getan. Aber auch für Moissans Hypothese, dafs in diesen Lösungen eine Verbindung vom Ammoniumtypus $S(NH_3)_2$ „ein Sulfammonium“ enthalten sei, hat unserer Untersuchung keinen Anhalt gebracht; dem derzeitigen Stand unserer Kenntnis von ihnen entspricht vielmehr die folgende

Zusammenfassung.

Fassen wir das Ergebnis dieser Untersuchung hier zusammen, so finden wir den wesentlichsten Fortschritt in der Aufstellung eines Temperatur-Zustandsdiagrammes für die Schwefel-Ammoniaklösungen; aus demselben läfst sich das Vorhandensein und das Existenzgebiet zweier Schwefel-Ammoniakverbindungen herleiten,

der ungefähren Zusammensetzung $[S(NH_3)_6]_2$ und $[S(NH_3)_3]_2$; deren erste dissoziiert schon bei ihrer Schmelztemperatur zum Teil zur zweiten Verbindung und Ammoniak und beginnt bei -81.7^0 zu schmelzen, während die zweite bis -84.6^0 flüssig bleibt. Der Ammoniakpartialdruck dieser Verbindungen ist, mit demjenigen reinen Ammoniaks gleicher Temperatur verglichen, bei Temperaturen oberhalb -80^0 ziemlich erheblich; denn es genügt eine verhältnismäfsig geringe Verminderung des Ammoniakdruckes unter denjenigen reinen flüssigen Ammoniaks gleicher Temperatur bzw. eine geringe Erhöhung der Temperatur gegenüber derjenigen reinen Ammoniaks gleichen Druckes, um den Zerfall der Verbindungen in Schwefel und Ammoniak zu veranlassen. Die Verbindungen lassen sich bei -80^0 in absoluten Alkohol, Äther und in Chloroform überführen, ohne ihre Färbung zu verlieren, zersetzen sich aber rasch, sobald ihre Lösungen wärmer werden.

Neben diesen Verbindungen enthalten die Schwefel-Ammoniaklösungen noch Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff in kleiner Menge, in Form ihrer Reaktionsprodukte mit Ammoniak. Diese Lösungen sind unserer früheren Annahme entsprechend identisch mit den aus 1 Mol Schwefelstickstoff und 6 Mol Schwefelwasserstoff in flüssigem Ammoniak bereiteten Lösungen gleicher Konzentration; doch führt die Reaktion zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefelstickstoff erst über mehrere Zwischenstufen hinweg zu den Schwefel-Ammoniaklösungen, und von da dann bei Zugabe von weiterem Schwefelwasserstoff über eine Reihe weiterer Zwischenstufen weg zu Ammoniumpolysulfiden.

Experimentelles.

Die Erstarrungs- und Schmelztemperaturen der Schwefel-Ammoniaklösungen.

Die Herstellung der zur Ermittelung dieser Temperaturen nötigen Lösungen macht insofern Schwierigkeiten, als der rhombische Schwefel von flüssigem Ammoniak erst oberhalb -11.5^0 angegriffen wird (also erst erheblich über der Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks), und als auch die Löslichkeit des Schwefels in flüssigem Ammoniak mit sinkender Temperatur zunimmt. Der erstere Umstand nötigte bei der Lösung des Schwefels zur Verwendung geschlossener Röhren, die nachher wieder geöffnet werden mufsten; der zweite machte, wenn es sich um konzentriertere, als $25\,\%$ige Lösungen handelte (Sättigung bei Zimmertemperatur), das nach-

trägliche Eindampfen einer bei Zimmertemperatur hergestellten verdünnten Lösung bei unterhalb -20.5^0 bis zur gewünschten Konzentration erforderlich.

Im einzelnen verfuhren wir wie folgt:

In dem unteren Teil von Filtrierschiefsröhren wurden jedesmal 10 ccm über Natrium getrockneten Ammoniaks kondensiert; dann wurde getrocknete Watte als Filter in deren kugelige Erweiterung in der Mitte getan und eine abgewogene Menge Schwefel aus einem Wägeröhrchen auf das Wattefilter geschüttet; nachdem das Rohr mit einem Trockenrohr verschlossen worden war, wurde es am offenen Ende zu einer Kapillare ausgezogen, dann luftleer gepumpt und während des Ganges der Pumpe abgeschmolzen. Nun wurde das Rohr umgedreht, so dafs das flüssige Ammoniak zum Schwefel durchlaufen konnte und die Lösung des Schwefels durch zeitweises Schütteln bewirkt. War dies geschehen, so wurde das Rohr zurückgedreht, dessen unterer Teil gut gekühlt (-78^0) und nachdem die Lösung durch das Filter durchgelaufen war, das Rohr nach dem Absprengen unterhalb der Wattekugel zur Bestimmung der Erstarrungstemperatur benutzt.

Die höher als $25\,\%$igen Lösungen wurden so hergestellt, dafs unter Verwendung einer genau abgewogenen Schwefelmenge zunächst eine ca. $25\,\%$ige Lösung bei Zimmertemperatur bereitet wurde, aus der dann, wie schon erwähnt, durch allmähliches Abdestillieren bekannter Mengen Ammoniak die verschiedenen höher konzentrierten Lösungen sich ergaben. Das Abdestillieren des Ammoniaks wurde mit Hilfe eines Stickstoffstromes, der über glühende Kupferspähne und durch eine Trockenapparatur von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxydröhren geleitet worden war und dann in die Ammoniaklösung eintrat, bei einer Temperatur von ca. -30^0 vorgenommen. Das abdunstende Ammoniak wurde in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und als Platin zur Wägung gebracht.

Die Analysen eines Versuches ergaben folgende abdestillierte Mengen Ammoniak:

I.	4.4214 g	entsprechen	1.2732 g	Pt	(in	50	ccm	vom Liter),
II.	1.6388 g	„	0.4719 g	Pt	„	50	„	„ „
III.	1.8786 g	„	0.5410 g	Pt	„	50	„	„ „
IV.	6.1945 g	„	1.7838 g	Pt	„	50	„	„ „
	14.1333 g NH_3							

Eingewogen waren 3.9365 g Schwefel.

Demnach enthielt das Rohr bei der ersten Beobachtung, die damit gemacht wurde, 14.1333 g Ammoniak; die Lösung enthielt also 21.78 % S. Durch Abdestillieren des Ammoniaks um die Beträge I und II wurden dann die Konzentrationen 28.84 % und 32.77 % erreicht; nach Versuch III war die Lösung an Schwefel gesättigt; es war dies an der Abscheidung von Schwefel aus dieser Lösung leicht zu erkennen.

Zur Bestimmung der Erstarrungs- und Schmelztemperaturen wurden die Röhren zunächst mit einem doppelten Glasmantel versehen, um die Abkühlungsgeschwindigkeit zu verlangsamen; sodann wurde in das Rohr ein elektromagnetischer Rührer gebracht, durch den hindurch das Thermoelement bis mitten in die Lösung geführt war. Da das spezifisch sehr leichte feste Ammoniak bei der Erstarrung nach oben stieg, und damit keine Unterkühlungen auftraten, war ein konstantes Durchrühren der Lösung während der Abkühlung erforderlich. Wurde nicht gerührt, und fand sich das Thermoelement nicht in der Mitte der Schmelze, so konnten einheitliche Erstarrungstemperaturen nicht beobachtet werden. Es ergab z. B. das 16.99 %ige Rohr, falls gerührt wurde und das Thermoelement sich in der Mitte befand, die Erstarrungstemperatur von 79.15°, während 77.34°, 78.65° und 79.15° beobachtet wurden, wenn nicht gerührt und das Thermoelement nach jedem Versuch etwas weiter von oben nach unten in der Lösung bewegt wurde.

Bei der Aufnahme der Schmelzkurven liefs sich die Entmischung trotzdem nicht verhindern; wir haben auf die Wiedergabe dieser Kurven deshalb verzichtet und uns in vorstehender Arbeit nur auf die Wiedergabe der Erstarrungskurven beschränkt. Als Kühlmittel diente ein Bad von flüssiger Luft, dessen Niveau dauernd konstant gehalten wurde. Die Temperaturmessung geschah mit einem von der physikalischen Reichsanstalt geeichten Kupfer-Konstantan-Thermoelement, dessen elektromotorische Kraft nach Verlauf von halber zu halber Minute mit dem Lindeckschen Kompensationsapparat gemessen wurde. Eine Beobachtung irgendwelcher bestimmter Kristallformen der sich ausscheidenden festen Phasen war der äufserst intensiven violetten Farbe der Lösungen wegen unmöglich. Die ermittelten Werte finden sich in nachstehender Tabelle vereinigt und dienten zur Zeichnung der oben gegebenen Fig. 1.

Die bei −80° beobachteten Haltepunkte zeigen von 10—16.27 % eine Zunahme, von 16.27—24.18 % wieder eine Abnahme ihrer Haltezeiten. Eine genauere Bestimmung dieser Zeiten war nicht möglich,

Erstarrungstemperaturen von Schwefel-Ammoniaklösungen.

Prozent $S + NH_3 : S$	Beginnende Kristallisation in °	Haltepunkt in °	Beendete Kristallisation
NH_3 rein	−77.3	—	−77.9
3.01	−77.4	—	−78.2
7.40	−78.3	−80.0	−80.0
10	−78.7	−80.0	−80.3
12.16	−78.9	−80.0	−80.3
16.27	−79.6	−80.0	−81.3
16.99	−79.1	−80.0	−81.8
19.51	−78.5	−80.0	−81.7
21.78	−78.4	−80 1	−81.8
24.18	−78.3	−80.0	−81.7
28.84	−80.3	—	−83.1
32.77	−82.2	—	−84.3
38.85 (gesättigte Lösung mit ausgeschiedenem Schwefel)	(−84.0) −84.6 −84.6	−84.6	−84.6

da die Temperatur der Haltepunkte zu nahe bei der beginnenden Kristallisation lag und da sich auch die Abkühlungsbedingungen und Mengen der Schmelzen nicht völlig vergleichbar erhalten liefsen.

Die Löslichkeit von Schwefel in flüssigem Ammoniak.

Es liegen hierüber bereits ungefähre Angaben von Moissan (l. c.) vor, durch die erwiesen ist, dafs die Löslichkeit des Schwefels mit sinkender Temperatur zunimmt.

Um genauere Daten zu erhalten, verfuhren wir bei 40°, 30°, 16.4° und 0° ähnlich wie bei unseren Bestimmungen der Löslichkeit von Lithium, Kalium und Natrium in flüssigem Ammoniak;[1] nur wurde 3—4 Tage geschüttelt; für die Bestimmungen von −20.5° und −78° wurden Lösungen, die erst bei Zimmertemperatur gesättigt waren, in Kohlensäure-Alkoholmischung auf ca. $^1/_3$ ihres Volumens eingedampft und dann zusammen mit dem ausgeschiedenen Schwefel bei −20.5 bzw. −78° ca. 4—6 Stunden geschüttelt.

Als Bad diente uns im ersten Fall Chlormethyl, im zweiten Kohlensäure-Alkoholmischung.

Das Chlormethyl befand sich in einem weiten Weinholdschen

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **39**, 838.

Zylinder, auf den ein durch Kohlensäure-Alkoholmischung gekühlter Kühler aufgesetzt war. Durch den Kühler hindurch war der durch einen Motor auf und ab bewegte Halter geführt, an den das Filtrier-Schiefsröhrchen mit der Lösung befestigt war.

Bei der Analyse der gesättigten Lösungen (l. c. S. 834) wurde das im Wasserstoffstrome verdampfte Ammoniak in drei Vorlagen mit Salzsäure aufgefangen; dahinter aber schalteten wir noch eine Vorlage mit einer Bleinitratlösung, um den gegen Schluſs des Verdampfens beim Erhitzen des Schwefelrückstandes auf 100° trotz sorgfältigstem Trocknen des Ammoniaks stets noch entweichenden Schwefelwasserstoff zurückzuhalten. Das Ammoniak wurde in Form von Ammonplatinchlorid zur Wägung gebracht. Zur Bestimmung des Schwefels wurde derselbe einerseits zusammen mit der getrockneten Apparatur gewogen, dann im Schwefelkohlenstoff gelöst und aus der Differenz bestimmt; andererseits wurde auch die Schwefelkohlenstofflösung eingedampft und der zurückbleibende Schwefel gewogen. Zu dem so ermittelten Schwefelgewicht kam noch der im Bleisulfid gebundene Schwefel, dessen Menge durch Lösen des Bleisulfids in Salzsäure und Abrauchen der Lösung mit Schwefelsäure in Form von Bleisulfat bestimmt wurde.

So wurden gefunden im Mittel:

	Einzeldaten:
bei 0°: 32.34 g Schwefel in 100 g Lösung	0.5736 g S; 1.2427 g NH_3 0.4646 g S; 0.9446 g NH_3
bei 16.4°: 25.65 g Schwefel in 100 g Lösung	0.3549 g S; 1.0289 g NH_3
bei 30°: 21.0 g Schwefel in 100 g Lösung.	0.1837 g S; 0.7163 g NH_3 0.2817 g S; 1.0251 g NH_3
bei 40°: 18.5 g Schwefel in 100 g Lösung	0.2294 g S; 1.0107 g NH_3
bei −20.5°: 38.1 g Schwefel in 100 g Lösung	0.3824 g S; 0.6217 g NH_3 0.1661 g S; 0.2708 g NH_3
bei −78°: 38.6 g Schwefel [40.0 g]	0.1934 g S; 0.3077 g NH_3 0.1944 g S; 0.3096 g NH_3 [0.7542 g S; 1.1337 g NH_3]

Von den drei für −78° gefundenen Werten halten wir die beiden ersten untereinander sehr gut übereinstimmenden Werte für zuverlässiger als den dritten; diese Werte finden sich auch noch durch

die Analyse gestützt, die wir bei Aufstellung der Erstarrungskurven an der gesättigten Lösung durchführten und die 38,85% S ergab.

Die Farbe und die Lichtdurchlässigkeit der Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoff- und der Schwefel-Ammoniaklösungen.

Wir hatten bei diesem Teil unserer Untersuchung hauptsächlich folgende Schwierigkeiten zu überwinden:

1. Zeigte sich in den Vorversuchen, dafs die Lichtdurchlässigkeit der Schwefel-Ammoniaklösungen so klein ist, dafs nur mit aufserordentlich verdünnten Lösungen gearbeitet werden konnte, mit Lösungen, die nicht mehr als 3 mg Schwefelstickstoff bzw. 2 mg Schwefel auf 15 ccm flüssigen Ammoniaks enthalten durften. Diesen geringen Schwefelstickstoffmengen entsprachen ähnlich geringe Schwefelwasserstoffmengen (0.2—4.5 ccm), die abgemessen und restlos in die Schwefelstickstoff-Ammoniaklösungen eingeführt werden mufsten.

2. Die Einführung des Schwefelwasserstoffs mufste mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit der Schwefel-Ammoniaklösungen gegen Feuchtigkeit und Luftsauerstoff[1] und mit Rücksicht auf die kleinen Substanzmengen, die Verwendung fanden, unter vollkommenem Ausschlufs von Luft und Feuchtigkeit geschehen.

3. Die Reaktion des Schwefelstickstoffs mit dem Ammoniak und dem Schwefelwasserstoff verlief so langsam, dafs ein Gleichgewichtszustand bei den meisten Lösungen erst nach ca. 40 Tagen erreicht wurde. Bei den Lösungen, die noch überschüssigen Schwefelstickstoff enthielten, kam hinzu, dafs sich der Schwefelstickstoff, wie schon Ruff und Geisel beobachtet hatten, in einer solchen Lösung allmählich zu Schwefel und Stickstoff zersetzte. Die Bestimmung der Lichtdurchlässigkeit mufste also über längere Zeiträume hin ausgeführt werden und es konnten nur solche Lichtdurchlässigkeiten verschiedener Lösungen miteinander verglichen werden, bei denen Konstanz eingetreten war.

4. Mit Rücksicht auf den hohen Druck des flüssigen Ammoniaks und die lange Beobachtungszeit war die Verwendung von Gefäfsen mit planparallelen Wänden zur Aufnahme der Lösungen ausgeschlossen; die Lösungen mufsten vielmehr in Schiefsröhren bereitet und auch untersucht werden. Mit welchen Mitteln und auf welche

[1] Der in flüssigem Ammoniak gelöste Schwefel wird, wie der eine von uns gemeinschaftlich mit Neufeld 1908 gelegentlich einer nicht veröffentlichten Diplomarbeit festgestellt hat, von Sauerstoff zu Ammoniumthiosulfat oxydiert, das, in Ammoniak fast unlöslich, aus diesem ausfällt.

Weise versucht wurde, diesen Schwierigkeiten zu begegnen, soll durch Beschreibung der verwandten Apparatur und Arbeitsweise im folgenden dargestellt werden.

Apparatur und Arbeitsweise (s. Fig. 4).

Die zur Aufnahme der Lösungen dienenden Beobachtungsrohre bestanden stets aus ein und derselben Glassorte und wurden aus

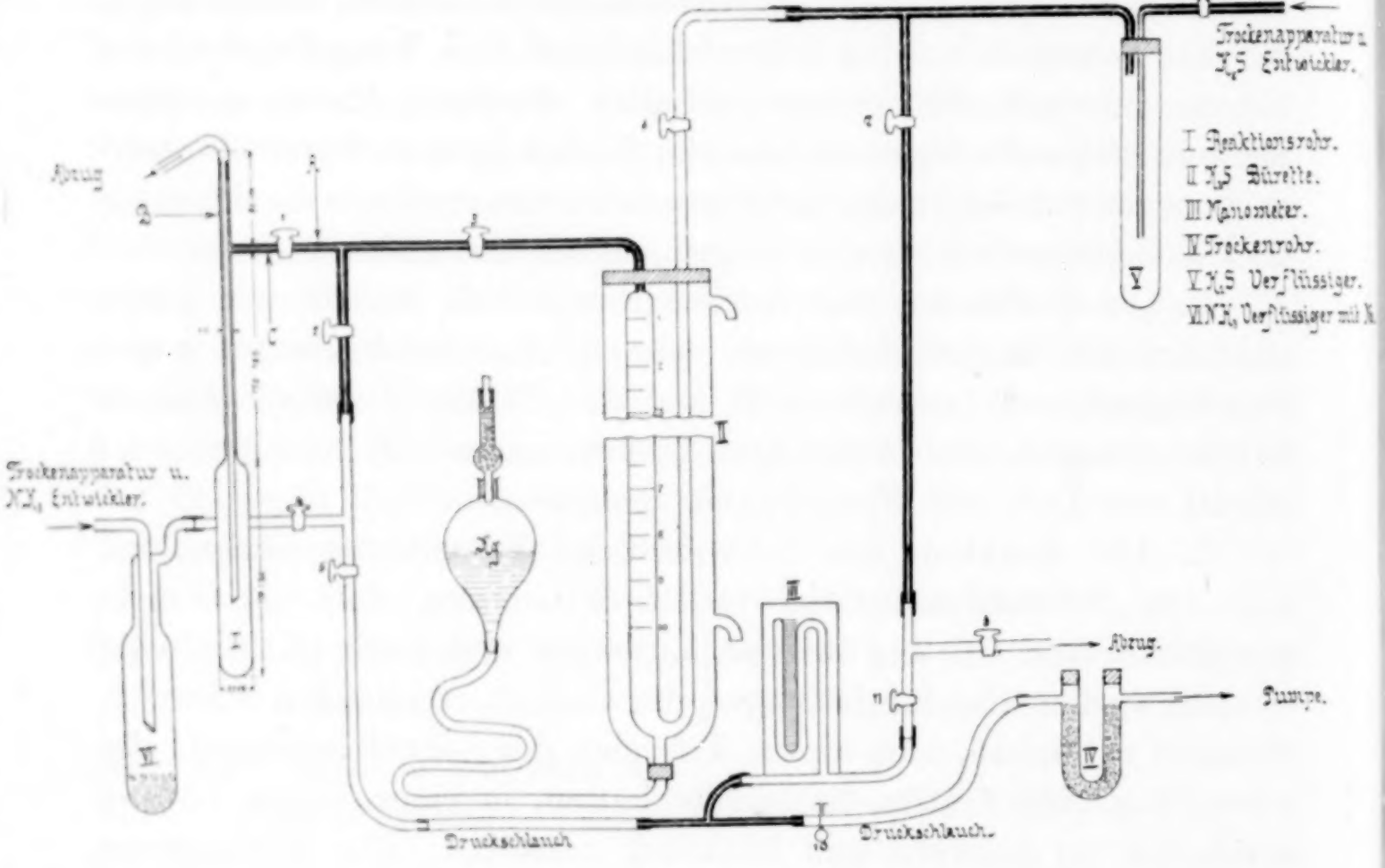


Fig. 4.

gröfseren Posten mit immer möglichst gleichem inneren und äufseren Durchmesser (zwischen 22 und 23 mm) ausgewählt; sie waren nach oben mit einem engeren Glasrohr *B* verschmolzen, das einen seitlichen Ansatz von Kapillarrohr *C* trug; vermittels des letzteren wurden sie vor dem Kapillarhahn 1 an die Apparatur angeschmolzen, die zur Zuführung der in dem Rohre zu kondensierenden Gase bestimmt war; das Anschmelzen erwies sich als nötig, weil bei Verwendung von Druckschlauch als Verbindung ein kleiner Teil des zugeführten Schwefelwasserstoffs vom Druckschlauch absorbiert wurde.

Die Apparatur wurde zunächst mittels eines Luftstromes, der mit Hilfe einer Pumpe durch einen an den Dreiweghahn 4 ange-

schlossenen, nicht gezeichneten Trockenapparat eingesaugt wurde, und unter Erwärmen getrocknet. Die Pumpe war an das im Beobachtungsrohr I steckende Glasrohr angeschlossen; die Hähne 1, 2 waren geöffnet, 3 und 4 geschlossen. Nach Abstellen der Pumpe wurde das im Beobachtungsrohr I steckende Glasrohr durch einen Schlauch mit Trockenrohr mit dem Abzug verbunden. Dann wurden die Hähne 1, 2, 7 und 10 geschlossen, 5, 9 und 11 geöffnet und zunächst in dem Ammoniakverflüssiger VI Ammoniak, das einer Bombe entnommen war und eine lange Trockenapparatur durchstrichen hatte, über metallischem Natrium kondensiert. Darauf wurde das Glasrohr aus Rohr I herausgenommen, in das Beobachtungsrohr die in einem Glasgefäfschen abgewogene Menge Substanz (bei den Bestimmungen der Lichtdurchlässigkeit stets 0.00207 g Schwefelstickstoff bzw. 0.00365 g Schwefel) hineingeworfen, Rohr I mit einem Trockenrohr verschlossen, Hahn 1 geschlossen, Rohr I auf -33° erwärmt, um die Luft zuvor möglichst zu entfernen und oben bei B abgeschmolzen. Dann wurde Rohr I wieder auf -78° abgekühlt, die Hähne 1, 2, 5 und 10 geöffnet, 3, 4 und 11 geschlossen und Rohr I mit Hilfe einer Pumpe luftleer gepumpt; mit der Luft zusammen ging Ammoniak fort und dieses wurde so weit abgedunstet, bis genau 15 ccm flüssiges Ammoniak bei -78° in dem entsprechend kalibrierten Rohr vorhanden waren; dann wurden die Hähne 1 und 2 geschlossen, Schwefelwasserstoff, wie später beschrieben, in die Bürette gefüllt und von dort in das Kapillarrohr zwischen Hahn 1, 2 und 3, das als Reservoir für den Schwefelwasserstoff vor dem Überführen in Rohr I diente, durch Öffnen des Hahnes 3 abgelassen. War dies geschehen, wurde Hahn 3 geschlossen und der Schwefelwasserstoff durch Öffnen von Hahn 1 über dem in Rohr I durch Abkühlen mit flüssiger Luft festgemachten Ammoniak kondensiert. Auf diese Weise wurden durch Einführen genau gemessener Volumina von Schwefelwasserstoff die verschieden konzentrierten Lösungen hergestellt.

Nach Schliefsen von Hahn I wurde das Kapillarrohr bei C abgeschmolzen; dann wurde über den oberen Teil des Rohres I ein Kühlmantel mit fester Kohlensäure übergeschoben, das Ammoniak etwas aufgetaut, um den festen Schwefelwasserstoff aus dem oberen Rohrteil herunterzulösen und schliefslich das Ganze wieder eingefroren. So vorbereitet wurde das Rohr bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, um später für die spektrometrischen Beobachtungen verwandt zu werden.

Die Füllung der Schwefelwasserstoffbürette II mit reinem, luft- und wasserstofffreien Schwefelwasserstoff geschah auf folgende Weise: Nachdem die Bürette bis zu den Hähnen 3 und 6 mit Quecksilber gefüllt war, wurden in dem Schwefelwasserstoffverflüssiger V etwa 2—3 ccm einem Kippschen Apparat entnommener, getrockneter Schwefelwasserstoff mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert. Die Hähne 7, 8 und 9 waren dazu geöffnet, 6 und 11 geschlossen. Nachdem dies geschehen, wurden die Hähne 8, 9 und 5 geschlossen, 7, 10 und 11 geöffnet und die Pumpe in Gang gesetzt. War ein Teil des verflüssigten Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen verdampft, wurden Hahn 7 und Hahn 6 geschlossen, 7 und 9 geöffnet. Durch Öffnen des Hahnes 6 und Heben des grofsen Quecksilberreservoirs, das vor dem Öffnen des Hahnes zu geschehen hat, wurde das Quecksilber in dem Hahn 6 in die Höhe gebracht. Dann konnte, nachdem der Hahn 6 geschlossen und der Stand des Quecksilberniveaus in der Bürette abgelesen war, das Überführen des Schwefelwasserstoffs in den Raum zwischen den Hähnen 1, 2, 3 erfolgen. Zur Kontrolle, dafs der Schwefelwasserstoff durch das Ammoniak vollständig absorbiert worden war, wurden vor und nach dem Versuch die ccm, die das Rohrstück zwischen 1, 2, 3 fafste, gemessen.

Die Farbe der Schwefelstickstofflösungen ändert sich in ganz überraschender Weise mit dem Schwefelwasserstoffgehalt; daneben erwies sie sich auch abhängig von ihrer Konzentration, Temperatur und ihrem Alter. Das letztere spielt insofern eine nicht unwesentliche Rolle, als die Entwickelung einer konstant bleibenden Färbung bei konzentrierteren Lösungen einige Stunden, bei sehr verdünnten bis zu 30—40 Tage brauchte; offenbar ist die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen beiden Stoffen entgegen unserer früheren Annahme nur klein. Die endgültige Färbung ist für die Zusammensetzung der betr. Lösung aber durchaus charakteristisch, und die wiederholte Änderung dieser Färbungen mit der Zusammensetzung der Lösung läfst für sich allein schon auf die Bildung einer Reihe von Verbindungen zwischen den beiden Stoffen schliefsen.

Wir erhielten z. B. folgende Farbenskala:

(S. Tabelle, S. 67.)

Die Farbe der Lösungen mit 6 Mol H_2S und mehr auf 1 Mol N_4S_4 ist mit derjenigen reiner Schwefel-Ammoniaklösungen von gleichem Schwefelgehalt (derselbe wurde nach der eingangs gegebenen Gleichung berechnet) und gleichem Schwefelwasserstoffgehalt völlig identisch. Auch bei den Schwefellösungen findet sich mit der Ver-

Für Lösungen mit ca. 0.45 g N_4S_4 in 15 ccm NH_3 im auffallenden Licht			Mit ca. 0.002 g N_4S_4 in 15 ccm NH_3 im durchfallenden Licht
	$+15°$	$-78°$	$+15°$
Mit 1 Mol N_4S_4	rot durchsichtig wie heifse $K_2Cr_2O_7$-Lösung	wie bei 15°	hellgelb
Nach Zusatz von ca. 0.5 Mol H_2S	blaugrün mit schwachem Rosaschimmer,	wie bei 15°	über (0.8 H_2S) blauviolett mit rot und
1 Mol H_2S und mehr	indigblau mit immer stärker werdendem rotem Ton, schliefslich bei:	wie bei 15°	(ca. 4 H_2S) blau mit schwach grün zu (6 H_2S) tief blaugrün
6 Mol H_2S	tiefdunkel rotviolett und blau ablaufend. Schon bei wenig H_2S mehr, bereits dunkelrot und grün ablaufend, dann	etwas weniger blau, rot durchsichtig, dunkelrot	sich ändernd; ihm folgt bis
bis ca. 8.5 Mol H_2S	immer brauner, etwa wie Jod-Jodkaliumlösung, schliefslich dunkelgrün dann werdend und	undurchsichtig, rotdurchsichtig,	ca. (8.5 H_2S) dunkelgrün, dann
bei etwa 11 Mol H_2S	allmählich zu hellgrün aufhellend	hellgelbrot	grün und schliefslich hellgrün

dünnung der Farbenwechsel tiefdunkelrotviolett und blau ablaufend zu blaugrün und mit sinkender Temperatur das teilweise Verschwinden des Blau. Festere Anhaltspunkte für die Beurteilung der Art der in diesen Lösungen enthaltenen Verbindungen ergaben aber erst unsere Messungen der Lichtdurchlässigkeit dieser Lösungen.

Die Messung der Lichtdurchlässigkeit geschah mit einem von Krüss, Hamburg gelieferten Universalspektralapparat, der mit dem Vierordtschen, von Krüss verbesserten Doppelspalt[1] ausgerüstet war; sie wurde so ausgeführt, dafs die Beobachtungsröhren in ein innen geschwärztes Messingrohr eingeführt wurden, das vorn und hinten mit einem schmalen Spalt und im Innern mit einer Papierhülse zum festen Sitz der Röhren versehen war; sie wurden in der ein für allemal fest aufgestellten Messingröhre in solcher Höhe befestigt, dafs die Flüssigkeitsoberfläche im Rohr genau mit der Trennungslinie des Doppelspaltes zusammenfiel. Man erhielt so

[1] Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse, Verlag von Voss, Hamburg und Leipzig.

2 Spektren übereinander, von denen das eine von dem frei durch den Apparat gegangenen Licht, das andere von dem durch die Flüssigkeit geschwächten Licht stammte. Bei der Messung wurde der freie Spalt so weit verengt, bis Gleichheit in der Helligkeit der jeweils beobachteten Teile des Spektrums eingetreten war. Dadurch, dafs der untere Spalt (derjenige der Lösung) stets um 100 Trommelteilstriche aufgedreht verblieb, las man dann an der Trommel des oberen Spaltes direkt den prozentualen Gehalt des von der Lösung absorbierten Lichtes, d. h. die Lichtdurchlässigkeit der Lösung ab. Der Okularspalt des Apparates hatte bei den Messungen stets dieselbe Weite von 60 Teilstrichen. Um Ungleichheiten in den Ablesungen, hervorgerufen durch event. Verschiedenheit der Glaswand des Rohres, zu eliminieren, wurden an jedem Rohr stets 4 Beobachtungen ausgeführt, indem das Rohr nach jedesmaliger Messung um 90° gedreht wurde. Als Lichtquelle diente ein Auerbrenner, dessen geringe Schwankungen die Leuchtkraft nicht stören konnten, da stets beide Spektren in gleichem Mafse davon betroffen wurden. Auch die während der Beobachtungen um ca. 3° schwankende Temperatur hatte auf die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen nachweislich keinen Einflufs. Die Lichtdurchlässigkeit der einzelnen Lösungen wurde für 6 verschiedene Wellenlängen 4690, 4795, 5050, 5250, 6900 und 7240 λ ermittelt. Unsere Wahl fiel gerade auf diese Wellenlängen, weil das Spektrum aller unserer Lösungen 2 Absorptionsbanden aufwies, deren erste sich von ca. 6700 λ ab über einen kleinen Teil von Rot bzw. Orange, das ganze Gelb und einen Teil von Grün bis ca. 5700 λ erstreckte, während die zweite von etwa 4600 λ ab das Violett ganz oder teilweise verdeckte. Mit der Änderung der Zusammensetzung unserer Lösungen änderte sich auch die Breite dieser Banden, was sich dann natürlich in der Lichtdurchlässigkeit besonders derjenigen Wellenlängen bemerkbar machte, welche nahe an den Bandengrenzen gewählt waren.[1]

Die Messungen wurden von Zeit zu Zeit wiederholt, bis sie konstante Werte ergaben. Es war dies meist erst nach 40 bis 50 Tagen der Fall; bei den weniger denn 6 Mol H_2S auf 1 Mol N_4S_4 haltenden Röhren dauerte es länger, bei den Schwefelwasserstoffreicheren kürzer. Da im ersten Falle die Selbstzersetzung des

[1] Bezüglich der Diskussion der Breite der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Lösungen und alle weiteren Einzelheiten zu diesen Messungen verweisen wir auf die Inauguraldissertation des Herrn Hecht, Danzig 1910.

in der Lösung enthaltenen Schwefelstickstoffs eine der die Inkonstanz bedingenden Ursachen war und ein Konstantwerden darin auch erst nach etwa 100 Tagen zu beobachten war, so haben wir, um vergleichbare Zahlen zu erhalten, nach unseren Daten die Gröfse der Lichtdurchlässigkeit in Abhängigkeit von dem Alter der Lösungen graphisch gezeichnet und aus den erhaltenen Kurven die Werte für den 40., 65. und 100. Tag durch graphische Extrapolation entnommen. Diese Werte dienten zur Zeichnung unserer Kurven derart, dafs die Molzahl Schwefelwasserstoff auf 1 Mol Schwefelstickstoff als Abszisse, die Lichtdurchlässigkeit in Prozenten des auffallenden Lichtes als Ordinate aufgetragen wurden. Die so gebildeten Kurvenzüge für den 40. Tag haben wir in Fig. 2 gegeben; mit ihnen ihrem Verlauf nach ziemlich identisch waren auch noch die Kurvenzüge des 65. Tages; dagegen liefsen diejenigen vom 100. Tage durch ihren teilweise anderen Verlauf im ersten Teil auf Zersetzung in einzelnen Röhren schliefsen.

Mit Rücksicht auf die mancherlei Fehlerquellen, welche unser Verfahren notwendigerweise in sich schlofs, haben wir eine Reihe von Lösungen wiederholt dargestellt und gemessen; so z. B. die Rohre bei 6.0; 6.1; 6.5; und 10.48 H_2S. Eine gewisse Sicherheit gegen gröbere Fehler ergab für die meisten anderen Lösungen die relative Lage ihrer Lichtdurchlässigkeit zu der der Nachbarlösungen auf einem und demselben Kurvenzug; endlich haben wir auch noch einige Lösungen derart hergestellt, dafs wir statt zu Schwefelstickstoff- zu Schwefellösungen mit gleichem Gehalt an S (= 0.00356 g S) Schwefelwasserstoff hinzufügten; nachdem einmal festgestellt war, dafs die Schwefellösungen identisch waren mit Schwefelstickstoff-Schwefelwasserstoffrohren gleicher Schwefelkonzentration, konnten sie auch ihrerseits wieder als Kontrolle für die letzteren Verwendung finden; durch derartige Röhren haben wir denn auch noch die Lichtdurchlässigkeit der Lösungen mit 6.0; 8.8 und 11.1 H_2S weiter gesichert. Nur 2 der untersuchten Lösungen fallen aus unseren Kurvenzügen soweit hinaus, dafs wir darauf verzichten mufsten, sie in diese hereinzubeziehen; es sind dies eine Schwefelstickstofflösung mit 4.8 H_2S und eine Schwefellösung mit 10.48 H_2S; hier lagen, wie die Nachbarlösungen fast mit Sicherheit erkennen liefsen, offenbar gröfsere Versuchsfehler vor.

Danzig-Langfuhr, Anorganisches und elektrochemisches Laboratorium der kgl. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Dezember 1910.

Löslichkeitsstudien.

Von

W. Herz.

I. Die Löslichkeit der Bernsteinsäure in Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Es ist eine bereits mehrfach gemachte Erfahrung, dafs die Löslichkeitserniedrigung von Säuren durch Säuren (und Basen durch Basen)[1] sehr beträchtlich und viel erheblicher ist, als sich durch Verschiebung der Dissoziationsgleichgewichte infolge der gemeinschaftlichen Ionen berechnen läfst. Zur Bestätigung dieser Tatsache liefern die folgenden Zahlen ein Beispiel, bei dem es sich um den Löslichkeitsrückgang der Bernsteinsäure durch Chlor- und Bromwasserstoffsäure handelt.

Die Versuche wurden in der Weise angestellt, dafs überschüssige Bernsteinsäure mit wässerigen Chlor- und Bromwasserstofflösungen von wechselndem Gehalt bei 25° bis zur Sättigung geschüttelt wurde. In einem bestimmten Quantum der geklärten Lösungen wurde zuerst die Gesamtacidität durch titrierte Lauge bei Gegenwart von Phenolphtalein als Indikator festgestellt und dann nach Entfärbung der roten Lösung durch einen Tropfen Essigsäure der Halogenionengehalt mit titrierter Silberlösung und Kaliumchromat. Durch Abzug der den Halogenionen entsprechenden Menge Wasserstoffionen von der Gesamtsäuremenge ergibt sich die gelöste Bernsteinsäure. In den Tabellen stehen unter HCl resp. HBr die Millimole dieser Säuren und unter *S* die Millimole $C_4H_6O_4$ in 10 ccm Lösung.

I.

HCl	*S*
45.7	2.35
35.1	2.73
24.1	3.0
12.5	4.30
5.06	5.61
—	6.72

II.

HBr	*S*
33.9	2.78
9.8	4.86
—	6.72

[1] Z. B. O. Sackur, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 1242. — W. Herz, *Z. anorg. Chem.* **33**, 355.

Die beiden Halogenwasserstoffsäuren haben den gleichen Einflufs auf den Löslichkeitsrückgang der Bernsteinsäure.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit früheren Versuchen von mir[1] zeigt, dafs die hier beschriebene Löslichkeitsbeeinflussung der Bernsteinsäure gröfser ist als die durch Natrium- und Kaliumhaloidsalze bewirkte; nur Lithiumchlorid ruft einen noch etwas stärkeren Rückgang der Bernsteinsäurelöslichkeit hervor.

II. Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Trauben- und Weinsäure.

Bei diesen Versuchen wollte ich prüfen, inwieweit ein Unterschied besteht zwischen dem Einflufs, den ein optisch-aktiver Körper und die entsprechende Racemverbindung auf die Löslichkeit eines anderen Stoffes ausüben. Die nachfolgenden Angaben sind keine Löslichkeitsbestimmungen im strengen Sinne, da ich nicht die Mengen der beiden Lösungsgenossen nebeneinander im gleichen Quantum Lösung bestimmt habe, sondern nur festzustellen suchte, wieviel sich von einem Stoffe in der Lösung eines anderen von bekanntem Anfangsgehalte auflöst. Doch glaube ich, dafs meine Zahlen vergleichsweise zur Prüfung der von mir oben gestellten Frage ausreichen.

Als Beispiel wählte ich die Löslichkeit der Borsäure in Traubensäure- resp. Weinsäurelösungen. Zu dem Zwecke schüttelte ich bei 25° überschüssige Borsäure mit Weinsäure- resp. Traubensäurelösungen von bekanntem Gehalt bis zur Einstellung des Gleichgewichtes und bestimmte in einem abpipettierten Volumen der klaren Lösung den Säuregehalt titrimetrisch durch Kalilauge bei Gegenwart von Mannit und Phenolphtalein als Indikator. Der Borsäuregehalt wird als Differenz der Gesamtacidität und dem Weinsäure- resp. Traubensäuretiter der Anfangslösung angegeben. In den Tabellen stehen unter *W* resp. *T* die Millimole Weinsäure resp. Traubensäure (bezogen auf H') in der Anfangslösung pro 10 ccm und unter *B* die Millimolzahl H_3BO_3 in 10 ccm Lösung.

W	*B*	*T*	*B*
0	9.01	0	9.01
7.5	10.00	6.3	9.86
15	10.70	12.6	10.46
30	12.07	24.7	11.65

[1] *Z. anorg. Chem.* **65**, 341.

Trägt man in ein Koordinatensystem auf der Abszissenachse die Mengen W und T und auf der Ordinatenachse die Mengen B ein, so sieht man, dafs die Kurven der beiden Löslichkeitsbeeinflussungen zusammenfallen, dafs also die optisch-aktive (*d*) Weinsäure und die racemische Traubensäure keinen Unterschied in ihrer Wirkung zeigen.

Dafs die Löslichkeit der Borsäure durch Weinsäure erhöht wird, habe ich schon vor Jahren angegeben;[1] doch hatten die damaligen Zahlen nur qualitativen Charakter.

[1] *Z. anorg. Chem.* **34**, 205.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 26. November 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1910.

Über die Basizität einiger Heteropolysäuren.

(**Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren.** III. Mitteilung.)

Von

Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker.

Die zahlreichen älteren Versuche, auf die Strukturlehre eine Systematik der Heteropolysäuren aufzubauen, sind erfolglos geblieben. Es war zwar unschwer, für die meisten dieser kompliziert zusammengesetzten Stoffe irgendeine Konstitutionsformel zu konstruieren; jedoch ist es hier ebensowenig wie auch bei einfacheren anorganischen Verbindungen gelungen einen bündigen Beweis für die Notwendigkeit und Nützlichkeit dieser Formeln zu erbringen und demgemäfs war auch der heuristische Wert dieser Theorien für den weiteren Ausbau des Gebietes sehr gering.

Die Wernersche Koordinationstheorie, die sich für die Betrachtung sehr zahlreicher anorganischer Verbindungsgruppen als aufserordentlich fruchtbar erwiesen hat, ist nun als Grundlage für eine Systematik der Heteropolysäuren erst einmal herangezogen worden.[1] A. Miolati[2] wendet in einer äufserst wertvollen Abhandlung, die sich an experimentelle Untersuchungen[3] über das Leitvermögen und die Neutralisationskurven verschiedener Heteropolysäuren anschliefst, diese Theorie zuerst konsequent auf die Anionen der Heteropolysäuren an. Wenn auch eine vollständige Durchführung der Theorie erst nach einer kritischen Sichtung des unzweifelhaft zum grofsen Teile unrichtigen in der Literatur verzeichneten Tatsachenmaterials über Heteropolysäuren erfolgen kann, worauf schon in der I. Mitteilung hingewiesen ist, so kann doch an Hand der experimentell sichergestellten Verbindungsgruppen die Nützlichkeit dieser Betrachtungsweise erprobt werden.

Im allgemeinen am genauesten untersucht sind bisher die „Grenztypen“ der Heteropolysäuren wie unter anderen die bekannte

[1] Vgl. I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 247.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [2] **77** (1908), 439.

[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **77** (1908), 417; *Rivista tecnica* **3** (1903), Heft 7.

gelbe Molybdänsäure-Phosphorsäure, die analoge Arsensäure, die Wolframsäure-Phosphorsäure, die Wolframsäure-Kieselsäure und Molybdänsäure-Kieselsäure. Es springt ins Auge, dafs in diesen „Grenzverbindungen“ die Maximalzahl der mit dem Säurehydrat — oder wenn man sich gleich der WERNERschen Bezeichnungsweise bedient — mit der Säure des „Zentralatoms“ verbundenen Säureanhydridmoleküle 12 ist, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:

$H_3PO_4 . 12\,MoO_3 . 29\,H_2O$ $\qquad$ $4\,R_2O.SiO_2 . 12\,WO_3 + aq.$

$H_3PO_4 . 12\,WO_3 . 28\,H_2O$ $\qquad$ $4\,Hg_2O.SiO_2 . 12\,MoO_3 + aq.$

$R_3AsO_4 . 12\,MoO_3 + aq.$

MIOLATI weist darauf hin, „dafs diese Tatsache an die Existenz der unzähligen komplexen Anionen des Typus $[M^n X_6']^{n-6}$ erinnert, die verschiedene Wertigkeit, je nach der Valenz des Zentralatomes, haben“. Es ist tatsächlich, soweit wir die Literatur überblicken, bisher keine einwandsfrei untersuchte Verbindung bekannt, in der diese Grenzzahl — 12 — überschritten wird.

Eine sehr grofse Zahl sauerstoffhaltiger Anionen enthalten den Typus $(XO_4)^n$, entsprechend vier Atome Sauerstoff, dem Zentralatom koordiniert. Die Wertigkeit dieser Anionen wird durch die Differenz der Wertigkeiten des Zentralatoms und der vier Sauerstoffatome bestimmt. Dieser Typus braucht nun ganz analog wie bei den komplexen Kationen nicht der Grenztypus zu sein, sondern es kann daneben noch ein Typus $(XO_6)^m$ existieren, der in einfachen Verbindungen allerdings bei Zentralatomen von starker Elektroaffinität nicht existenzfähig ist, aber bei Zentralatomen von schwacher Elektroaffinität — wieder ganz analog wie bei den Kationen — oder in Komplexverbindungen zutage tritt. Anionen dieses Typus finden sich nun wirklich beim Tellur, Jod, Platin, Blei, Zinn als: $(TeO_6)^{VI}$, $(JO_6)^{V}$, $(PtO_6)^{VIII}$, $(PbO_6)^{VIII}$, $(SnO_6)^{VIII}$ in der Tellursäure, Perjodsäure, Platin-, Blei- und Zinnsäure. Die Wertigkeit dieser Anionen ist wieder durch die Differenz der Wertigkeiten des Zentralatoms und der koordinierten Sauerstoffatome gegeben. Naturgemäfs werden nicht immer alle Wasserstoffatome dieser Säuren abdissoziieren und demgemäfs wird die Zusammensetzung der höchstbasischen Salze nicht immer der aus diesen Formeln zu folgernden Basizität der Anionen entsprechen. Hydrolytische Vorgänge werden die Bildung derartiger löslicher Salze verhindern; aber bei unlöslichen Verbindungen tritt die Bildung leichter ein, wie die Existenz der Perjodate Ag_5JO_6, $Hg_5(JO_6)_2$, $Cu_5(JO_6)_2$ und des Tellurats Ag_6TeO_6 beweist.

Miolati und seine Mitarbeiter haben in einer Reihe ausgezeichneter Untersuchungen gezeigt, dafs die Platinsäure $(PtO_6)H_8$ bei der Salzbildung durch Zurücktreten von sechs Wasserstoffatomen von der „äufseren“ in die „innere Sphäre“, in $[Pt(OH)_6]H_2$ übergeht und zweibasisch reagiert und dafs Blei- und Zinnsäure sich ebenso verhalten.

Viel reiner wird die Wertigkeit der „Grenztypen“ $(XO_6)^m$ in den von ihnen sich ableitenden Komplexverbindungen zutage treten, und auch diese Tatsache entspricht vollständig den bei den Kationen gemachten Beobachtungen. Dementsprechend werden auch die Komplexverbindungen stärker elektroaffiner Zentralatome sich verhalten, deren nur Sauerstoff enthaltende Anionen den Grenztypus nicht erreichen, wie Phosphor oder Arsen.

Die Anionen der Heteropolysäuren sind nun nach Miolati so entstanden zu denken, dafs in Anionen $(XO_4)^n$ oder $(XO_6)^m$ die koordinierten Sauerstoffatome durch zweiwertige Säureradikale ersetzt sind, eine Annahme, die man für zahlreiche andere Komplexsalze schon längst macht. Als solche zweiwertige Säureradikale können bei den Heteropolysäuren des Molybdäns und Wolframs z. B. sowohl der Molybdatrest $(MoO_4)''$ bzw. Wolframatrest $(WO_4)''$ wie der Dimolybdat- bzw. Diwolframatrest $(Mo_2O_7)''$ bzw. $(W_2O_7)''$ fungieren. Welche von diesen Radikalen eintreten, läfst sich kaum beweisen; doch spricht die Zusammensetzung der Grenztypen dafür, dafs häufig der Dimolybdat- bzw. Diwolframatrest ein Bestandteil des Anions bilden.

Es würden sich hiernach z. B. von den folgenden zum Teil nicht in freiem Zustande darstellbaren Säurehydraten die unter ihnen stehenden Grenztypen von Heteropolysäuren und Heteropolysalzen ableiten.

$H_5[JO_6]$	$H_7[PO_6]$	$H_8[SiO_6]$
$X_5[J(MoO_4)_6]$	$X_7[P(Mo_2O_7)_6]$	$X_8[Si(Mo_2O_7)_6]$
$X_5[J(WO_4)_6]$	$X_7[P(W_2O_7)_6]$	$X_8[Si(W_2O_7)_6]$.

In den Heteropolyperjodaten sind nach diesen Formeln die Radikale $(MoO_4)''$ bzw. $(WO_4)''$ enthalten, während die Phosphate und Silikate die Dimolybdat- bzw. Diwolframatreste enthalten. Dies läfst sich natürlich noch nicht beweisen und es wäre angängig für die Perjodatderivate etwa die Formeln $X_5\left[\begin{matrix}O_3\\J(Mo_2O_7)_3\end{matrix}\right]$ anzunehmen. Da aber diese Perjodate die „Grenztypen“ dieser Verbindungsklasse

sind,[1] so gibt wohl die erstere Formel ein besseres Bild von ihrer Entstehung.

Tatsächlich sind nun, wie es diese Formeln verlangen, die Molybdänsäure-Perjodsäure und Wolframsäure-Perjodsäure fünfbasische Säuren, und die angeführten Heterokieselsäuren achtbasisch.[2] Nur von den Derivaten der Phosphorsäure der *12*-Molybdänsäure-Phosphorsäure und der *12*-Wolframsäure-Phosphorsäure, sowie von der angeblich analog zusammengesetzten *12*-Molybdänsäure-Arsensäure sind bisher ausschliefslich dreibasische Salze erhalten, die als schwer lösliche Niederschläge aus den salpetersauren Lösungen der gemischten Bestandteile ausfallen. Allgemein bekannt seiner analytischen Verwendbarkeit halber ist das *3*-Ammonium-*12*-Molybdänsäurephosphat $(NH_4)_3PO_4(MoO_3)_{12}$.

Miolati hat nun durch Bestimmung der Neutralisationskurven von Lösungen freier Molybdänsäure-Phosphorsäure, die allerdings wie er und vorher schon Rosenheim und Bertheim[3] gefunden haben, nicht *12*-Molybdänsäure-Phosphorsäure, sondern wahrscheinlich *10*-Molybdänsäure-Phosphorsäure enthalten, nachgewiesen, dafs diese Lösungen sich so verhalten, als ob sie eine sechsbasische Säure enthielten.[4] Dasselbe Verhalten beobachteten dann Miolati und Pizzighelli[5] bei Lösungen von Wolframsäure-Phosphorsäure. Alle Versuche jedoch, auch in festem Zustande reine mehr als dreibasische Salze dieser Säuren darzustellen, verliefen bisher ergebnislos, wenn auch Andeutungen dafür gefunden wurden, dafs schwerlösliche Metallsalze, wie die Ag′-, Tl′- und Hg′-salze, eine höhere Basizität besitzen.[6]

Es ist uns nun gelungen, tatsächlich ein siebenbasisches gut charakterisiertes lösliches Salz der *12*-Molybdänsäure-Phosphorsäure und einer Molybdänsäure-Arsensäure darzustellen und durch Messung des Leitvermögens nachzuweisen, dafs diese Salze wahre Neutralsalze sind, während die bisher bekannten dreibasischen

---

[1] Rosenheim und Liebknecht, *Lieb. Ann.* **308** (1899), 40. — Blomstrand, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 10.

[2] Marignac, *Ann. chim. phys.* [3] **69** (1863), 5. — Asch, *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 286.

[3] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 427.

[4] *Rivista tecnica* **3** (1903), Heft 7, S. 9.

[5] *Journ. prakt. Chem.* **77** (1908), 434.

[6] *Journ. prakt. Chem.* **77**, 451.

Salze sich wie saure Salze verhalten. Durch diesen Nachweis hat die Miolatische Theorie der Heteropolysäuren eine starke Stütze erhalten und es wird sich verlohnen, dieselbe weiter zu prüfen und diese Prüfung auch auf andere Verbindungsgruppen als die Grenztypen anzudehnen.

Die Darstellung dieser Salze gelang durch Anwendung von Guanidiniumcarbonat $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$, das neuerdings leicht zugänglich geworden ist. Das Guanidin bildet mit vielen sauerstoffhaltigen Säuren schwerlösliche aber gut kristallisierende Salze, eine Eigenschaft, die, verbunden mit seiner Basizität, die gerade stark genug zu sein scheint um die Neutralsalze zu bilden ohne die sonst leicht durch Hydroxylionen spaltbaren komplexen Anionen dieser Heteropolysäuren zu zersetzen, die Isolierung dieser Neutralsalze ermöglichte.

12-Molybdänsäurephosphate.

Nach der bekannten Sprengerschen Methode durch Ausschütteln einer stark angesäuerten Lösung eines *12*-Molybdänsäurephosphates mit Äther wurde die freie Säure dargestellt und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Die Analyse der tiefgelben schön kristallisierenden Substanz führte zu der Formel:

$$H_3PO_4(MoO_3)_{12}.30\,H_2O$$

die mit den Angaben früherer Autoren, wie Finkener,[1] Gibbs[2] und Miolati, die 29 und 29,5 H_2O fanden, praktisch übereinstimmt.

Das Guanidiniumkarbonat war ein technisches, gut kristallisierendes Produkt, bezogen von der Verkaufsvereinigung für Stickstoffdünger, G. m. b. H. in Berlin, das nach verschiedenen Bestimmungen 98.6% $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ enthielt.

Wurde zu einer erwärmten wässerigen Lösung einer gewogenen Menge der Molybdänsäure-Phosphorsäure aus einer Bürette allmählich eine ca. 10%ige Lösung von Guanidiniumkarbonat zugesetzt, so schied sich zuerst ein sehr schwer löslicher tiefgelber mikrokristallinischer Niederschlag aus, dessen Menge zunahm. Wurde mit dem Zusatz zu der stark erwärmten Lösung fortgefahren, so ging die Fällung langsam wieder in Lösung, während die tiefgelbe Flüssigkeit sich heller färbte und wenn die eingetragene Menge von $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ nicht $^7/_2$ Mol auf 1 Mol der angewandten Säure $H_3PO_4(MoO_3)_{12}.30\,H_2O$

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **11**, 1638.

[2] *Am. Chem. Journ.* **3**, 317.

überstieg, so kristallisierten beim Erkalten aus der hellgelben Lauge reichliche Mengen hell grünlichgelber Säulen aus. Bei weiterem Zusatz von Guanidiniumbarbonat zu der Säurelösung wurde dieselbe jedoch farblos und dann schieden sich beim Erkalten schneeweifse verfilzte Kristallnadeln ab.

Der zuerst erwähnte tiefgelbe mikrokristallinische Niederschlag erwies sich durch die Analysen als das, den schon lange bekannten *12*-Molybdänsäurephosphaten analoge dreibasische Guanidiniumsalz

$$(CN_3H_5)_3H_3PO_4(MoO_3)_{12}.12H_2O.$$

Die hellgelben leichter löslichen, bei weiterem Guanidinzusatz entstandenen Kristalle sind das siebenbasische Guanidiniumsalz derselben Säure

$$(CN_3H_5)_7H_3PO_4(MoO_3)_{12}.10H_2O$$

und die weifsen Kristallnadeln sind ein Guanidinsalz einer der zahlreichen durch Abspaltung von Molybdänsäure durch Hydroxylionen aus dem komplexen *12*-Molybdänsäurephosphatanion entstandenen, molybdänsäureärmeren Säuren, die erst später in anderem Zusammenhang behandelt werden sollen.

Es ergiebt sich also hieraus, dafs *ein* komplexes *12*-Molybdänsäurephosphatanion *sieben* Hydroxylionen gegenüber beständig ist, durch mehr Hydroxylionen aber gespalten wird, dafs mithin die *12*-Molybdänsäure-Phosphorsäure mindestens siebenbasisch ist.

Zur Darstellung dieser Verbindungen kann man nun den folgenden bequemeren Weg beschreiten. Man löst in einer siedenden wässerigen Lösung von 12 Mol $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ 12 Mol MoO_3 auf, setzt 1 Mol H_3PO_4 hinzu und säuert stark mit Salpetersäure oder, da Guanidiniumnitrat schwer löslich ist, besser mit Salzsäure stark an. Bei Zusatz der Salzsäure wird die vorher farblose Lösung plötzlich tiefgelb, und es scheidet sich sofort das mikrokristallinische fast unlösliche dreibasische Guanidiniumsalz aus, das von der erkalteten Lösung abgesaugt und lufttrocken analysiert wurde.

Bedient man sich in der Erkenntnis, dafs die *12*-Molybdänsäure-Phosphorsäure siebenbasisch ist, und dafs dieses Salz ein saures Salz dieser Säure ist, was seiner Darstellungsweise vollständig entspricht, der nach Miolatis Ausführungen geforderten Formulierung, so ergiebt die Analyse[1] das folgende Formelbild:

[1] Zur Analyse wurde eine gröfsere Menge des Salzes in Ammoniak gelöst und mit Magnesiamischung die Phosphorsäure gefällt. Im Filtrat wurde

$(CN_3H_5)_3H_7[P(Mo_2O_7)_6].10H_2O.$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_3H_{18}	= 54				
N_6	= 125	5.68		5.86	5.80 %
PO_4	= 95	4.28		4.32	4.31
$(MoO_3)_{12}$	= 1728	77.87		77.78	77.75
$(H_2O)_{12}$	= 216				
	2219				

Das Salz ist so wenig löslich, dafs es nicht möglich war geeignete Lösungen zu Leitfähigkeitsmessungen herzustellen, um aus den Messungen Folgerungen darüber zu ziehen ob ein neutrales oder saures Salz vorliegt. MIOLATI hat jedoch schon früher das äquivalente Leitvermögen des analogen leicht löslichen Natriumsalzes gemessen[1] und wir konnten seine Resultate vollständig bestätigen. Das von uns angewandte Salz hat die Zusammensetzung $Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6].19H_2O$.

Das Leitvermögen wurde bei 25° bestimmt und in reziproken Ohm berechnet.

$^1/_3\{Na_3H_4[P(Mo_2O_7)_6]\}.$

v	32	64	128	256	512	1024
λ (MIOLATI)	244.2	270.4	298	321.8	344.2	370.8
λ (R. u. P.)	250	275.2	301.4	325.2	350.6	380.0

$\lambda_{1024}-\lambda_{32}$ (MIOLATI) = 126.6
$\lambda_{1024}-\lambda_{32}$ (R. u. P.) = 130.0.

Die hohen Zahlenwerte der Einzelleitfähigkeiten wie die Gröfse der Differenz $\lambda_{1024}—\lambda_{32}$ entsprechen ganz dem Verhalten saurer, wasserstoffhaltiger Salze.

Setzt man zu einer Suspension von einem Mol des dreibasischen Guanidiniumsalzes in heifsem Wasser allmählich 2 Mol $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$, so erhält man die oben beschriebene hellgelbe Lösung, aus der beim Erkalten die hellgelben allerdings auch noch schwer aber wesentlich leichter als das dreibasische Salz löslichen Kristalle sich fast quantitativ abscheiden. Die Analyse dieses Salzes führte zu der Formel:

Molybdänsäure, durch Behandlung mit Schwefelammonium und Fällung mit Säuren als Molybdänsulfid niedergeschlagen. Dieses wurde auf einem Goochtiegel filtriert und als MoO_3 zu Wägung gebracht. Stickstoff wurde nach DUMAS bestimmt.

[1] *Rivista tecnica* **3**, Heft 7, S. 8.

$$(CN_3H_5)_7H_7[P(Mo_2O_7)_6].8H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_7H_{35}	= 119				
N_{21}	= 294	12.15		12.57	12.40 %
PO_4	= 95	3.93		3.91	3.90
$(MoO_3)_{12}$	= 1728	71.42		70.93	71.23
$(H_2O)_{10}$	= 180				
H_3	= 3				
	2419				

Die Messung des äquivalenten Leitvermögens dieses Salzes bei 25° ergab folgende Werte.

$$^1/_7\,\{(CN_3H_5)_7H_7[P(Mo_2O_7)_6].$$

v	32	64	128	256	512	1024
λ	[73.0]	83.0	95.0	106.2	120.5	145.2

$\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 72.2.$

Der Wert für $v = 32$ konnte nicht direkt gemessen werden, da das Salz bei 25° zu wenig löslich ist, sondern wurde graphisch extrapoliert.

Sowohl die Gröfsenordnung der Einzelleitfähigkeiten wie die Differenz $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$ spricht beweisend dafür, dafs hier das Neutralsalz einer siebenbasischen Säure vorliegt.

10-Molybdänsäurearsenate.

Nach den älteren Angaben war der „Grenztypus" der Molybdänsäurearsenate dem der Molybdänsäurephosphate ganz analog zusammengesetzt. Seligsohn[1] analysierte zuerst den von Sonnenschein entdeckten gelben Niederschlag, der durch Salpetersäure aus ammoniumnitrathaltigen Lösungen von Arsensäure und Molybdänsäure ausgefällt wird. Er bestimmte in seinem bei 100° getrockneten Präparate direkt nur Ammoniak und Arsensäure und berechnete daraus die Formel:

$$(NH_4)_3AsO_4(MoO_3)_{12}.3H_2O.$$

Pufahl[2] stellte das Salz erneut durch Erwärmen der oben angegebenen Mischung auf 60—70° dar und fand annähernd dieselbe Formel nämlich $(NH_4)_3AsO_4(MoO_3)_{12}.6H_2O$ für ein nur an der Luft getrocknetes Präparat. Er erhielt dann auch das analoge Kaliumsalz $K_3AsO_4(MoO_3)_{12}.6H_2O$. Andere Verbindungen dieser *12*-Molybdän-

[1] *Journ. prakt. Chem.* **67** (1856), 480.

[2] Inaug.-Dissert., Leipzig 1888.

säure-Arsensäure konnten nicht gewonnen werden; auch die freie Säure ist zum Unterschied von der entsprechenden Phosphorsäure nicht darstellbar, sondern sie zerfällt bei allen Versuchen sie zu isolieren in molybdänsäureärmere Verbindungen. Schon nach diesen älteren Erfahrungen wäre also das komplexe *12*-Molybdänsäure-arsenatanion sehr viel unbeständiger, als das entsprechende Phosphatanion.

Die weiter unten angeführten Erfahrungen, die mit dem Guanidiniummolybdänsäurearsenat gemacht wurden, veranlafsten uns die Angaben zunächst für das Ammoniumsalz nachzuprüfen. Dasselbe wurde genau den Vorschriften PUFAHLS entsprechend erhalten durch Erwärmen einer Lösung von Ammoniumparamolybdänat, der die berechnete Arsensäure zugesetzt wurde und die dann mit Salpetersäure angesäuert und mit Ammoniumnitrat versetzt wurde. Der tiefgelbe mikrokristallinische aus schönen Rhombendodekaedern bestehende Niederschlag wurde an der Luft auf Ton getrocknet. Wiederholte Analysen[1] führten tatsächlich zu der Formel eines *12*-Molybdänsäurearsenats.

$$(NH_4)_3AsO_4(MoO_3)_{12}.6H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
$(NH_4)_2$	= 54	2.66		2.56	2.59 %
AsO_4	= 139	6.85		7.07	6.95
$(MoO_3)_{12}$	= 1728	85.15		84.47	84.90
$(H_2O)_6$	= 108				
	2029				

Das Kaliumsalz war auch den Angaben PUFAHLS entsprechend ganz analog zusammengesetzt.

Diese beiden Verbindungen sind jedoch die einzigen Molybdänsäurearsenate die dem Grenztypus der Molybdänsäurephosphate entsprechen. Alle anderen bisher dargestellten Salze — auch die freien Säuren — sind molybdänsäureärmer. Auch das neu dargestellte Guanidiniumsalz war kein *12*-Molybdänsäurearsenat sondern leitete sich von einer *10*-Molybdänsäurearsensäure ab. Dasselbe scheidet sich bei Zusatz von Salzsäure zu einer warmen Lösung[2] von 12 Mol $(CN_3H_5)_2H_2MoO_4$ und 1 Mol H_3AsO_4 nach dem Erkalten in tiefgelben glänzenden Kristallblättern ab. Die Analyse zeigte, dafs

[1] Arsensäure wurde, wie oben für die Phosphate angeführt, durch Magnesiamischung gefällt. Aus dem Filtrat wurde Molybdänsulfid abgeschieden.

[2] Dargestellt wie oben beim Phosphat beschrieben.

hier ein *10*-Molybdänsäurearsenat vorliegt und daſs es, falls man die Formel vom „Grenztypus“ H_7AsO_6 ableitet, zu formulieren ist als

$$(CN_3H_5)_3H_7\left[As\begin{matrix}(Mo_2O_7)_5\\O\end{matrix}\right].5H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_3H_{15}	=	51			
N_9	=	126	6.68	7.10	6.85 %
AsO_4	=	139	7.37	7.32	7.30
$(MoO_3)_{10}$	=	1440	76.35	76.52	76.69
$(H_2O)_7$	=	126			
H_3	=	3			
		1886			

Auch diese Reihe von Molybdänsäurearsenaten scheint ziemlich unbeständig zu sein. Beim Umkristallisieren gibt das Guanidiniumsalz Molybdänsäure ab und es entsteht ein Salz der *9*-Molybdänsäurearsensäure, von der zahlreiche Derivate schon bekannt sind. Hierüber soll später im anderen Zusammenhang berichtet werden.

Es war nun fraglich, ob die obige Formulierung, nach der die *10*-Molybdänsäure-Arsensäure siebenbasisch wäre, richtig sei oder ob etwa, wie es Miolati nach den oben dargelegten Ausführungen auch für möglich hält, wenn nicht alle O-Atome des Grenzhydrates $H_7[AsO_6]$ durch Säurereste ersetzt werden, eine entsprechende Anzahl von Wasserstoffatomen aus der äuſseren in die innere Sphäre wandern, und dann nicht mehr dissoziieren. In diesem Falle wäre dann die Säure: $H_6\left[As\begin{matrix}OH\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]$ sechsbasisch.

Die Klärung dieser Frage ergab sich bei der Darstellung des neutralen Guanidiniumsalzes. 1 Mol des schwerlöslichen sauren Salzes $(CN_3H_5)_3H_7\left[As\begin{matrix}O\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]5H_2O$ wurde in heiſsem Wasser suspendiert und ihm allmählich $^3/_2$ Mol $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ zugesetzt. Die Reaktion verlief genau ebenso wie sie oben beim Molybdänsäurephosphat beschrieben ist: das schwer lösliche Salz ging in Lösung und aus der hellgelben Lösung kristallisierte ein hell grünlichgelbes undeutlich mikrokristallinisches Pulver. In dieser Verbindung kamen, wie die Analyse zeigte, 7 Mol Guanidin auf 1 Mol der Säure — trotzdem die angewandte Lösung nur 6 Mol Guanidin enthielt, und hiernach ist die *10*-Molybdänsäure-Arsensäure siebenbasisch und die erste Formel berechtigt. Sie wurde demgemäſs in besserer Ausbeute bei weiterem Zusatz von $^1/_2$ Mol $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ erhalten. Bei Anwendung von noch mehr Guanidinium-

karbonat wurde die Lösung, wie bei den Phosphaten, farblos und es wurden weifse molybdänsäurearme Verbindungen erhalten. Die Analyse der lufttrockenen Substanz führte zu der Formel:

$$(CN_3H_5)_7H_7\left[As\begin{matrix}O\\(Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right].20\,H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_7H_{35}	= 119				
N_{21}	= 294	12.29		12.46	12.42 %
AsO_4	= 139	5.81		5.68	5.73
$(MoO_3)_{10}$	= 1440	60.23		60.36	60.48
$(H_2O)_{22}$	= 396				
H_3	= 3				
	2391				

Die Bestimmungen des äquivalenten Leitvermögens dieses Salzes bei 25° ergaben die folgenden Werte:

$$^1/_7\left\{(CN_3H_5)_7H_7\left[As\begin{matrix}O\\Mo_2O_7)_5\end{matrix}\right]\right\}$$

v	32	64	128	256	512	1024
λ	68.0	79.3	91.7	102.5	114.0	131.7

$\lambda_{1024}-\lambda_{32} = 63.7$

Diese Zahlen zeigen, dafs unzweifelhaft ein neutrales Salz der siebenbasischen *10*-Molybdänsäure-Arensäure vorliegt.

12-Molybdänsäuresilikate.

Die Molybdänsäuresilikate sind zuerst von PARMENTIER[1] dargestellt und später von W. ASCH[2] eingehend untersucht worden. Ihrer Zusammensetzung nach sind sie ebenso wie die zuerst in MARIGNACS klassischer Arbeit untersuchten Wolframsäuresilikate Derivate des Grenztypus H_8SiO_6; aber während die Zusammensetzung zahlreicher Wolframsäuresilikate die Achtbasizität der Säure $H_8[Si(W_2O_7)_6]$ beweist, sind die meisten Salze der $H_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ nur vierbasich oder dreibasisch und nur die beiden schwerlöslichen Salze $Hg_8[Si(Mo_2O_7)_6]$ und $Ag_8[Si(Mo_2O_7)_6.15H_2O$ zeigen, dafs auch die Molybdänsäureverbindung achtbasisch fungieren kann. Die Komplexität des *12*-Molybdänsäuresilikatanion ist so schwach, dafs bei Versuchen achtbasische lösliche Salze darzustellen die Hydroxyl-

[1] *Compt. rend.* **92**, 1234; **94**, 213.
[2] *Z. anorg. Chem.* **28** (1901), 286.

ionen der zugesetzten Basen noch bevor Salzbildung eintritt das Anion zerlegen und zwar wie schon W. Asch beobachtete, da molybdänsäureärmere komplexe Anionen hier nicht existieren, direkt in Siliciumdioxyd und Polymolybdänate. Diese Tatsachen konnten wir bestätigen.

Wurde eine Lösung von 12 Mol $(CN_3H_5)_2H_2MoO_4$ und 1 Mol Na_2SiO_3 mit Salzsäure stark angesäuert, so schied sich quantitativ in tiefgelben Blättchen das vierbasische Guanidiniumsalz ab. Seine Analyse[1] führte zu der Formel:

$$(CN_3H_5)_4H_8[Si(Mo_2O_7)_6].6H_2O.$$

		Berechnet:		Gefunden:	
C_4H_{20}	=	68			
N_{12}	=	168	7.63	7.43	7.97 %
$(MoO_3)_{12}$	=	1728	78.39	77.61	77.87
SiO_2	=	60	2.72	2.90	2.66
$(H_2O)_{10}$	=	180			
		2204			

Das Salz ist vollständig analog dem von Parmentier beschriebenen Ammoniumsalze $(NH_4)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6].6H_2O$.

Wurde die Verbindung in Wasser suspendiert und nach Zusatz von 2 Mol $(CN_3H_5)_2H_2CO_3$ erwärmt, so schied sich aus der farblosen Lösung zuerst SiO_2 ab und aus der filtrierten erkalteten Lösung kristallisierte in farblosen verfilzten Nadeln Guanidinium-3-molybdänat.

$$(CN_3H_5)_2H_2Mo_3O_{10}.5H_2O.$$

	Berechnet:	Gefunden:
CN_3H_5	17.94	17.80 %
MoO_3	65.64	65.78

Auch bei Behandlung des Guanidiniummolybdänsäuresilikats mit Guanidiniumkarbonat in der Kälte, konnte ein achtbasisches Salz nicht erhalten werden.

Die Ergebnisse der Versuche über Hetero- und Isopolysäuren, die wir in diesen drei Mitteilungen[2] beschrieben haben, sprechen dafür, dafs die Wernersche Theorie und die Miolatische Erweite-

[1] Zur Analyse wurde die Summe $MoO_3 + SiO_2$ durch vorsichtiges Verglühen bestimmt und dann durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrome MoO_3 vertrieben und das verbleibende SiO_2 gewogen.

[2] I. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 247. II. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 261.

rung derselben mit Erfolg auf diese Verbindungsklasse anwendbar ist. In der ersten Mitteilung konnten wir zeigen, dafs die Metawolframate im Anion Wasser gebunden enthalten, das die Basizität der Säure nicht beeinflufst und dafs diese Verbindungen mithin als „Aquoverbindungen“ zu bezeichnen sind. Die Metawolframate sind Heteropolysalze und zwar wahrscheinlich *3*-Aquo-*3*-Wolframsäurewolframate der Formel $R_2\left[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right]$.

In der zweiten Mitteilung wurde gezeigt, dafs selbst sehr einfach zusammengesetzte Heteropolysäuren durch Strukturformeln nicht wiedergegeben werden können. Die Tellursäureoxalate enthalten im komplexen Anion $[C_2O_4.H_6TeO_6]''$ Tellursäurehydrat koordinativ gebunden. Wie die Konstitution dieses Anions aufzufassen ist, davon können wir uns vorläufig ein Bild nicht machen.

In dieser dritten Mitteilung konnte dargelegt werden, dafs die Basizität des *12*-Molybdänsäurephosphatanions und des *10*-Molybdänsäurearsenatanions den Voraussetzungen entspricht, die man nach der Auslegung der Wernerschen Theorie für Heteropolysäuren durch Miolati machen mufs.

Alle diese Versuche sind nur als Vorversuche in der angegebenen Richtung zu betrachten. Weitere Arbeiten, die bereits in der Ausführung begriffen sind, werden sich mit der Anwendbarkeit dieser Theorien auf eine gröfsere Anzahl von Iso- und Heteropolysäuren beschäftigen. Erst dann wird sich zeigen, ob eine allgemeine Systematik der Polysalze und Polysäuren sich aufbauen läfst.

Berlin N, Wissenschaftlich-Chemisches Laboratorium, 27. Dezember 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Dezember 1910.

Über das normale Bariumorthosulfarsenat, $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$.

Von

Emanuel Glatzel.

1. Geschichtliches.

Mit der Darstellung des normalen Bariumorthosulfarsenats, $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$, haben sich schon Berzelius und Nilson beschäftigt. Berzelius nennt es „halbbasisches Bariumsulfarseniat" und gibt darüber im dritten Bande seines Lehrbuchs der Chemie, S. 382,[1] wörtlich folgendes an: „Das halbbasische Bariumsulfarseniat, $Ba_3As_2S_8$, gleicht völlig dem neutralen, $Ba_2As_2S_7$. Es wird erhalten durch Erhitzen des letzteren in einem Destillationsgefäfse bis zum Glühen, wobei Schwefel und arseniges Sulfid sublimieren und eine geschmolzene, nach dem Erkalten braun aussehende Masse zurückbleibt, die sich im Wasser leicht mit Hinterlassung einer braunen Substanz auflöst und zu einer nicht kristallinischen, zitronengelben Masse eintrocknet. Man erhält es auch, wenn das neutrale Salz mit einer Auflösung von Schwefelbarium vermischt wird. Als eine solche Auflösung im luftleeren Raume abgedampft wurde, gefror sie. Sie wurde darin bis zur Verdampfung des Eises gelassen, worauf das Salz in Gestalt äufserst feiner, leichter und voluminöser, nicht kristallinischer, durchsichtiger Schuppen erhalten wurde. Wird das neutrale Salz mit Alkohol vermischt, so fällt eine weifse, käsige Masse nieder, die in Wasser leicht auflöslich ist und dasselbe Salz mit chemisch gebundenem Wasser zu sein scheint."

Von dem neutralen Bariumsulfarseniat, $Ba_2As_2S_7$, sagt Berze-

[1] Lehrbuch der Chemie von J. J. Berzelius, fünfte umgearbeitete Originalauflage, Leipzig, Arnoldische Buchhandlung, 1856, Bd. III, Seite 381 u. 382, von hier in wenig veränderter Form übernommen in das Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, begründet von Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler, 2. Aufl., redigiert von Dr. Hermann von Fehling, Braunschweig, Friedrich Vieweg u. Sohn, 1858, Bd. II 1, S. 326, desgleichen teilweise übernommen in das Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. Dammer, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1894, Bd. II 2, S. 390.

LIUS folgendes: „Es ist im Wasser in allen Verhältnissen auflöslich und trocknet zu einer gesprungenen, zitronengelben Masse ein, die sich wieder vollkommen im Wasser auflöst. Trocknet man das Salz bis zum Entweichen allen Wassers ein, so nimmt es sein chemisch gebundenes Wasser wieder aus der Luft an, schwillt dabei etwas auf und zerfällt."

L. F. NILSON, der die Sulfide des Arsens zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung machte, erhielt nach dem Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie pro 1871[1] durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid, das er mit Salzsäure aus einer verdünnten Lösung von Natriumsulfarsenat dargestellt hatte, zwar nicht das reine normale Bariumorthosulfarsenat, aber doch ein Salz, das dieses enthält, nämlich ein Bariumsulfarsenatarsenit von der Formel $\{3\,BaS.As_2S_5 + 2\,BaS.As_2S_3 + 8\,H_2O\}$. Dieses bildet nach ihm laut Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie pro 1876[2] gelblich glänzende Prismen, nach dem Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. DAMMER[3] aber grofse, schwer lösliche, schwach gelbliche, glasglänzende, längsgestreifte, prismatische Kristalle, die aus warmem Wasser umkristallisierbar und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Es stimmt in seinen Eigenschaften mit dem normalen Bariumorthosulfarsenat, $\{Ba_3As_2S_8 + 6\,H_2O\}$, im wesentlichen überein, und da es auch in seiner Zusammensetzung dem normalen Bariumorthosulfarsenat ähnlich ist, indem es 44.38% Ba, 19.37% As, 26.94% S und 9.31% H_2O, das normale Bariumorthosulfarsenat aber 44.47% Ba, 16.18% As, 27.69% S und 11.66% H_2O enthält, liegt der Gedanke nahe, dafs beide Salze identisch sind.

2. Darstellungsmethode.

Von mir wurde das normale Bariumorthosulfarsenat, $\{Ba_3As_2S_8 + 6\,H_2O\}$, durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf das Produkt gewonnen, das sich durch Einleiten eines raschen und stets im Überschufs vorhandenen Stromes von Schwefelwasserstoff auf eine

---

[1] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, begründet von J. VON LIEBIG und H. KOPP, 1871, S. 254 und 255, entnommen den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 1871, S. 989, Korrespondenz von C. W. BLOMSTRAND aus Lund.

[2] Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie, 1876, S. 208—211, entnommen dem *Journ. prakt. Chem.* [2] **14**, 1 u. 145.

[3] Handbuch der anorganischen Chemie von Dr. O. DAMMER, Stuttgart, Ferdinand Enke, 1894, Bd. II 2, S. 389.

mit Salzsäure versetzte Arsensäurelösung bildet, von dem mit Le Roy W. Mc. Cay angenommen wird,[1] dafs es aus Arsenpentasulfid besteht.

Das Bariumsulfhydrat wurde unter Zugrundelegung der Gleichung

$$\begin{array}{cccc} 946.542 & 204.516 & 610.578 & 540.480 \\ 3\{Ba(OH)_2 + 8\,H_2O\} + 6\,H_2S = & 3\,Ba(SH)_2 & + & 30\,H_2O \\ 94.6542\,g & 20.4516\,g & 61.0578\,g & 54.0480\,g \end{array}$$

aus Ätzbaryt und Schwefelwasserstoff hergestellt.

Um das Arsenpentasulfid zu erhalten, wurde Arsentrioxyd zunächst in Arsensäure im Sinne der Gleichung

$$\begin{array}{ccccccccc} 197.92 & & 126.036 & & 36.032 & 283.968 & & 76.02 \\ As_2O_3 & + & 2\,HNO_3 & + & 2\,H_2O & = 2\,H_3AsO_4 & + & N_2O_3 \\ 19.792\,g & & 12.6036\,g\,^2 & & 3.6032\,g & 28.3968\,g & & 7.602\,g \end{array}$$

übergeführt, diese dann mit Salzsäure angesäuert und durch die Lösung ein reichlicher Strom von Schwefelwasserstoff geleitet, der nach der Gleichung

$$\begin{array}{cccccc} 283.968 & & 170.43 & 144.128 & & 310.27 \\ 2\,H_3AsO_4 & + & 5\,H_2S & = 8\,H_2O & + & As_2S_5 \\ 28.3968\,g & & 17.043\,g & 14.4128\,g & & 31.027\,g \end{array}$$

die Bildung des Arsenpentasulfids veranlafste.

Aus dem Bariumsulfhydrat und dem Arsenpentasulfid entstand dann nach der Gleichung

$$\begin{array}{ccccccccc} 610.578 & & 310.27 & 108.096 & & 926.686 & & 102.258 \\ 3\,Ba(SH)_2 & + & As_2S_5 & + 6\,H_2O = & \{Ba_3As_2S_8 & + & 6\,H_2O\} & + & 3\,H_2S \\ 61.0578\,g & & 31.027\,g & 10.8096\,g & & 92.6686\,g & & & 10.2258\,g \end{array}$$

das normale Bariumorthosulfarsenat.

Die in den Gleichungen über den einzelnen Körpern angegebenen Zahlen bedeuten die Molekulargewichte, bei deren Berechnung das Atomgewicht des Bariums zu 137.37, des Sauerstoffs zu 16, des Wasserstoffs zu 1.008, des Schwefels zu 32.07, des Arsens zu 74.96 und des Stickstoffs zu 14.01 angenommen wurde.

---

[1] Zeitschrift für anorganische Chemie, begründet von Gerhard Krüss. Hamburg und Leipzig, Leopold Voss, 1902, 29. Bd., S. 36 ff., besonders Seite 49, Le Roy W. Mc. Cay, Die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.

[2] 12.6036 g HNO_3 = 37.8108 g einer Salpetersäure von 1.20 spez. Gew. mit 33.33 % HNO_3.

Die unter den einzelnen Körpern vermerkten Gewichte drücken $^1/_{10}$ Mol des betreffenden Stoffes aus.

3. Darstellung des Salzes.

Bei der Herstellung des normalen Bariumorthosulfarsenats wurde folgendermafsen verfahren:

Statt der berechneten 94.6542 g wurden 100 g käuflicher Ätzbaryt in einer 3 l fassenden Flasche zu $1^1/_2$ l mit Wasser gelöst und durch die Lösung bis zur völligen Sättigung Schwefelwasserstoff geleitet, wodurch im Sinne der ersten oben angeführten Gleichung Bariumsulfhydrat entstand. Der Schwefelwasserstoff wurde aus Schwefelsäure und Schwefeleisen bereitet, welch letzteres sich in grofser Menge in einer Flasche von 5.5 l Inhalt befand. Die Flasche wurde bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Um der vollständigen Überführung des Ätzbaryts in das Bariumsulfhydrat sicher zu sein, wurde zur Erzeugung des Schwefelwasserstoffs ein grofser Überschufs von konzentrierter Schwefelsäure, nämlich 300 ccm, verbraucht.

Zur Gewinnung des Arsenpentasulfids wurden statt der berechneten 19.792 g 20 g käufliches Arsentrioxyd mit 100 ccm einer Salpetersäure von 1.20 spez. Gewicht, also mit einem Gehalt von 33.33% HNO_3, übergossen und das Gemenge zunächst auf dem Wasserbade, später auf dem Drahtnetze eingedampft, hier zur Trocknis gebracht und dann noch schwach geglüht, wobei sich im Sinne der zweiten oben angeführten Gleichung zunächst Arsensäure und aus dieser durch das Glühen Arsensäureanhydrid bildete. Darauf wurde der Rückstand durch Kochen mit Wasser gelöst, wobei wieder Arsensäure entstand. Die Lösung wurde in eine Flasche von 3 l Inhalt gespült, mit Wasser zu 2 l verdünnt und mit 150 ccm reiner Salzsäure von 1.124 spez. Gew., also mit einem Gehalt von 24.5% HCl, versetzt. Nunmehr wurde durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, wobei dafür gesorgt wurde, dafs dieser die Flüssigkeit rasch durchdrang und stets im Überschufs vorhanden war. Hierdurch bildete sich im Sinne der dritten oben angeführten Gleichung das Arsenpentasulfid. Zur Herstellung des Schwefelwasserstoffs diente dieselbe Flasche von 5.5 l Inhalt, die schon bei der Gewinnung des Bariumsulfhydrats benutzt worden war. Um der vollständigen Fällung des Arsenpentasulfids, des raschen Verlaufs der Reaktion und eines Überschusses von Schwefelwasserstoff sicher zu sein, wurde auch hier bedeutend mehr konzentrierte Schwefelsäure, als die Theorie verlangt, nämlich 300 ccm, verwendet. Die

Menge der Salzsäure war rund so gewählt, dafs sich aus der vorhandenen Arsensäure das unbekannte Arsenpentachlorid hätte bilden können. Wurde zur Arsensäurelösung keine Salzsäure hinzugefügt, so setzte sich der Arsenpentasulfidniederschlag nicht zu Boden und war kaum in filtrierbarer Form zu erhalten.

Das Arsenpentasulfid wurde nun abfiltriert, auf dem Filtrum gut ausgewaschen, dann in eine Porzellanschale von ungefähr 2 l Inhalt gespült und in dieser mit der Bariumsulfhydratlösung übergossen, wobei es sich schon in der Kälte, besonders schnell aber bei geringem Erwärmen, unter Schwefelwasserstoffentwickelung im Sinne der letzten oben angeführten Gleichung löste. Die Lösung wurde auf 1500—1200 ccm eingedampft, wobei sich Kriställchen zu bilden begannen, dann filtriert und das Filtrat zur Kristallisation beiseite gestellt. Schon nach 12 Stunden hatte sich das normale Bariumorthosulfarsenat in schönen, etwa 5—10 mm langen Kristallen am Boden der Schale abgesetzt. Die Mutterlauge wurde nun abgegossen und die Kristalle getrocknet. Ihr Gewicht betrug 34—48 g, so dafs rund ein Drittel bis zur Hälfte der theoretisch berechneten Menge an normalem Bariumorthosulfarsenat gewonnen wurde. Aus der Mutterlauge liefsen sich neue Kristalle von der Formel $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$ nicht mehr erhalten, in der Lösung scheint jedoch noch ein sulfarsensaures Bariumsalz von anderer Zusammensetzung enthalten zu sein.

4. Eigenschaften.

Das normale Bariumorthosulfarsenat bildet schöne, dick nadelförmige, schwach gelblich gefärbte Kristalle von 5—10 mm Länge, die glasartig durchsichtig sind. Das Salz ist im Wasser nur schwer löslich, erleidet bei der Lösung eine teilweise Zersetzung und läfst sich aus der Lösung nur zum Teil in Kristallen wiedergewinnen. Eine Reinigung des Salzes durch Umkristallisieren ist dadurch fast ausgeschlossen. Durch Säuren wird es unter Abscheidung von Arsenpentasulfid zersetzt. Beim Erhitzen im Reagenzglase färbt es sich unter Abgabe des Kristallwassers gelb bis hellbraun. Beim Glühen unter Luftzutritt verglimmt es unter Bildung eines weifsen Rauches und mit Hinterlassung eines weifsen Rückstandes.

5. Gang der Analyse.

Zur Bestimmung des Bariumgehaltes wurde genau 1 g des Salzes mit wenig Wasser, einigen Tropfen Brom und gleich darauf mit etwas rauchender Salpetersäure versetzt, dem Gemisch nach einer Viertel-

stunde noch eine konzentrierte Lösung von ungefähr 5 g Weinsäure beigegeben und das Ganze nunmehr 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Darauf wurde der Inhalt des Becherglases im Wasserbade bis zur Trocknis abgedampft, der Rückstand mit Wasser und Salzsäure versetzt, das entstandene Bariumsulfat abfiltriert und dessen Gewicht ermittelt. Der Zusatz der Weinsäure hatte den Zweck, das Bariumsulfat in einer leicht filtrierbaren Form zu gewinnen. Ohne einen solchen Zusatz schied sich dieser Körper in so feiner Zerteilung ab, dafs er stets durchs Filter ging.

Zur Arsenbestimmung wurde wiederum genau 1 g des Salzes mit Wasser übergossen, darauf mit Salzsäure Arsenpentasulfid abgeschieden, dieses abfiltriert, vom Filtrum gespült und mit Brom und rauchender Salpetersäure in Arsensäure übergeführt. Diese wurde dann in Ammonium-Magnesiumarsenat und letzteres durch Glühen in Magnesiumpyroarsenat umgewandelt. Bei der Überführung des Arsenpentasulfids in Arsensäure zeigte sich verschiedene Male, dafs es Bariumchlorid eingeschlossen enthielt, denn es bildete sich hierbei ein weifser Niederschlag von Bariumsulfat, das selbstverständlich erst abfiltriert wurde, ehe man zur weiteren Bestimmung des Arsens schritt.

Um den Schwefelgehalt des Salzes festzustellen, wurde wie bei der Bestimmung des Bariumgehaltes 1 g des Salzes mit wenig Wasser, dann mit Brom und gleich darauf mit rauchender Salpetersäure übergossen, dann das Gemisch mit einer konzentrierten Lösung von ungefähr 5 g Weinsäure versetzt, das Ganze 12 Stunden lang sich selbst überlassen, darauf das überschüssig verwendete Brom und die Salpetersäure weggedampft, der Rückstand zweimal mit Salzsäure übergossen und zur Trocknis gebracht, um die letzten Reste der Salpetersäure zu entfernen, die trockene Masse mit Wasser, Salzsäure und einer Bariumchloridlösung versetzt, das entstandene Bariumsulfat abfiltriert und dessen Gewicht festgestellt.

Zur Kristallwasserbestimmung wurde 1 g des fein gepulverten Salzes in einem Porzellanschälchen im Luftbade 5 Stunden lang auf 160—170° erhitzt und aus dem Gewichtsverlust die Menge des in dem Salze enthaltenen Wassers ermittelt.

6. Ergebnisse der Analysen.

Der Berechnung der Analysen wurden folgende Atomgewichte zugrunde gelegt: Ba = 137.37, S = 32.07, O = 16, Mg = 24.32, As = 74.96, H = 1.008.

Das Salz wurde sehr oft dargestellt und fast ebenso oft analysiert. Von den vielen dadurch erhaltenen Ergebnissen sind in folgender Tabelle die Resultate zweier vollständiger Analysen übersichtlich zusammengestellt:

1.		2.		3.
1 g Substanz lieferte bei der Analyse		Aus 1. gefundener prozentischer Gehalt der Substanz an Barium, Arsen Schwefel und Wasser		Nach der Formel: $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$ berechneter prozentischer Gehalt an Barium, Arsen, Schwefel und Wasser
I.	II.	I.	II.	
0.7420 g $BaSO_4$	0.7485 g $BaSO_4$	43.66 % Ba	44.05 % Ba	44.47 % Ba
0.3273 g $Mg_2As_2O_7$	0.3297 g $Mg_2As_2O_7$	15.80 % As	15.92 % As	16.18 % As
2.0278 g $BaSO_4$	2.0263 g $BaSO_4$	27.86 % S	27.84 % S	27.69 % S
0.1183 g H_2O	0.1154 g H_2O	11.83 % H_2O	11.54 % H_2O	11.66 % H_2O
		99.15 %	99.35 %	100.00 %

7. Zusammenfassung.

Das normale Bariumorthosulfarsenat läfst sich durch Einwirkung von Bariumsulfhydrat auf Arsenpentasulfid gewinnen, das man aus Schwefelwasserstoff und einer mit Salzsäure versetzten Lösung von Arsensäure derart hergestellt hat, dafs der Schwefelwasserstoff die Lösung rasch durchströmt und stets im Überschufs vorhanden ist. Es besitzt die Formel $\{Ba_3As_2S_8 + 6H_2O\}$ und bildet schöne, dick nadelförmige, glasartig durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Kristalle. Es löst sich im Wasser nur schwer auf und wird hierbei zum gröfsten Teil zersetzt. Beim Erwärmen färbt es sich unter Abgabe des Kristallwassers zitronengelb bis hellbraun und verglimmt beim Glühen unter Luftzutritt unter Entwickelung eines weifsen Rauches und mit Hinterlassung eines weifsen Rückstandes.

Breslau, Chemisches Laboratorium der städtischen Oberrealschule, den 25. November 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. November 1910.

Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das System Hydrosulfit-Wasser.

Von

Karl Jellinek.

Mit 9 Figuren im Text.

In der vorliegenden Abhandlung soll zunächst die Reindarstellung von Natriumhydrosulfit ($Na_2S_2O_4$), das ich für eine exakte Messung seiner physikalisch-chemischen Eigenschaften[1] benötigte, besprochen werden.

Das Natriumhydrosulfit, der typische und wichtigste Repräsentant der Klasse der Hydrosulfite, hat die Formel

$$\mathbf{Na_2S_2O_4}.$$

Die zwei wichtigsten Darstellungsweisen der Hydrosulfite sind die Reduktion von schwefliger Säure oder Bisulfiten durch Metalle oder durch den elektrischen Strom. Löst man z. B. Zink in Natriumbisulfit auf, so geht die Reaktion nach der Gleichung:

$$4\,NaHSO_3 + Zn = ZnSO_3 + Na_2SO_3 + \mathbf{Na_2S_2O_4} + 2\,H_2O$$

vor sich. Reduziert man das Bisulfit kathodisch, so spielt sich folgender Vorgang ab:

$$2\,NaHSO_3 + H_2 = \mathbf{Na_2S_2O_4} + 2\,H_2O.$$

Da die Methodik der Herstellung von reinem Hydrosulfit nur in knappen Zügen in einer zerstreuten wissenschaftlichen und Patent-Literatur gegeben ist, ferner ausgearbeitete Apparaturen und die Angabe wichtiger Kunstgriffe fehlen, sei im folgenden ausführlich beschrieben, wie man zu einem reinen 100%igen Produkt gelangen kann.

Zunächst sei hervorgehoben, dafs alle Operationen mit dem H. schwierig sind, da es sich leicht nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$$

[1] Siehe *Zeitschr. phys. Chem.* im Druck; *Z. f. Elektrochem.* im Druck und meine Monographie, Teil I in Ahrens, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge im Druck.

durch den Luftsauerstoff unter Erwärmen oxydiert und sich auch leicht innerlich zersetzt nach der Reaktion:

$$2\,Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5,$$

eine Reaktion, die besonders bei etwas erhöhter Temperatur rasch vor sich geht. Sämtliche Operationen sind also unter sorgfältigem Luftausschlufs und unter Kühlung vorzunehmen.

A. Analytisches.

In erster Linie bedarf man natürlich einer zuverlässigen analytischen Methode, die jeden Moment Einblick in die sich abspielenden Vorgänge gewährt. Eine solche ist die Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat.[1]

Die Titration mufs, wenn sie exakte Resultate liefern soll, unter sorgfältigem Luftausschlufs durchgeführt werden. Man titriert also in einer indifferenten Gasatmosphäre oder im Vakuum. Von indifferenten Gasen kommen Kohlensäure, Stickstoff, Leuchtgas und Wasserstoff in Betracht. Je spezifisch schwerer ein Gas ist, umso besser ist es verwendbar, da es bei Undichtigkeiten der Apparatur schwerer hinausdiffundiert. Ich habe bei meinen Versuchen zum Teil CO_2, zum Teil N_2 angewendet. Da die gewöhnliche Bombenkohlensäure stets lufthaltig ist, so erzeugte ich mir selbst ganz reines Gas in einer Apparatur (Fig. 1), wie sie von MEYER & LANGEN[2] und von v. WARTENBERG[3] angegeben wird. CO_2 wird aus Bikarbonat und Schwefelsäure erzeugt. Eine ca. 10 l grofse Flasche **2** ist mit einer Bicarbonatlösung (1 kg in 10 l ausgekochten Wassers) fast völlig gefüllt. In einer anderen hochgestellten Flasche 1 befindet $20\,^0/_0$ige Schwefelsäure, durch die stets möglichst reine CO_2($CaCO_3$ und HCl) streicht, um eine Aufsättigung der Schwefelsäure mit Luft zu vermeiden. Flasche 1 ist mit Flasche 2 durch ein zur Geschwindigkeitsregulierung mit Hahn versehenes Glasrohr verbunden, das durch den dreifach durchbohrten Stopfen von Flasche 2 in das Innere der letzten führt und an seinem nahe unter dem Stopfen befindlichen Ende nach oben gebogen ist. Dadurch soll verhindert werden, dafs Gasblasen in das Rohr steigen und die Schwefelsäuresäule abreifst. Durch die zwei anderen Bohrungen des Gummi-

[1] Betreffs anderer analytischer Methoden siehe meine erwähnte Monographie l. c.

[2] Pyrochemische Untersuchungen S. 15, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn, (1885).

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **56** (1906), 548—557.

stopfens führt ein Gasableitungsrohr und ein auf den Boden reichendes Glasrohr, das mit Hahn und Flaschenreservoir (3) versehen ist und zum Herausdrücken verbrauchter Bikarbonatlösung dient. Die sich regelmäfsig entwickelnde nach einiger Ausspülzeit ganz reine Kohlensäure streicht durch eine H_2SO_4 Waschflasche (4) und dann durch ein Rohr, von dem ein in Quecksilber tauchender Schenkel (5) ab-

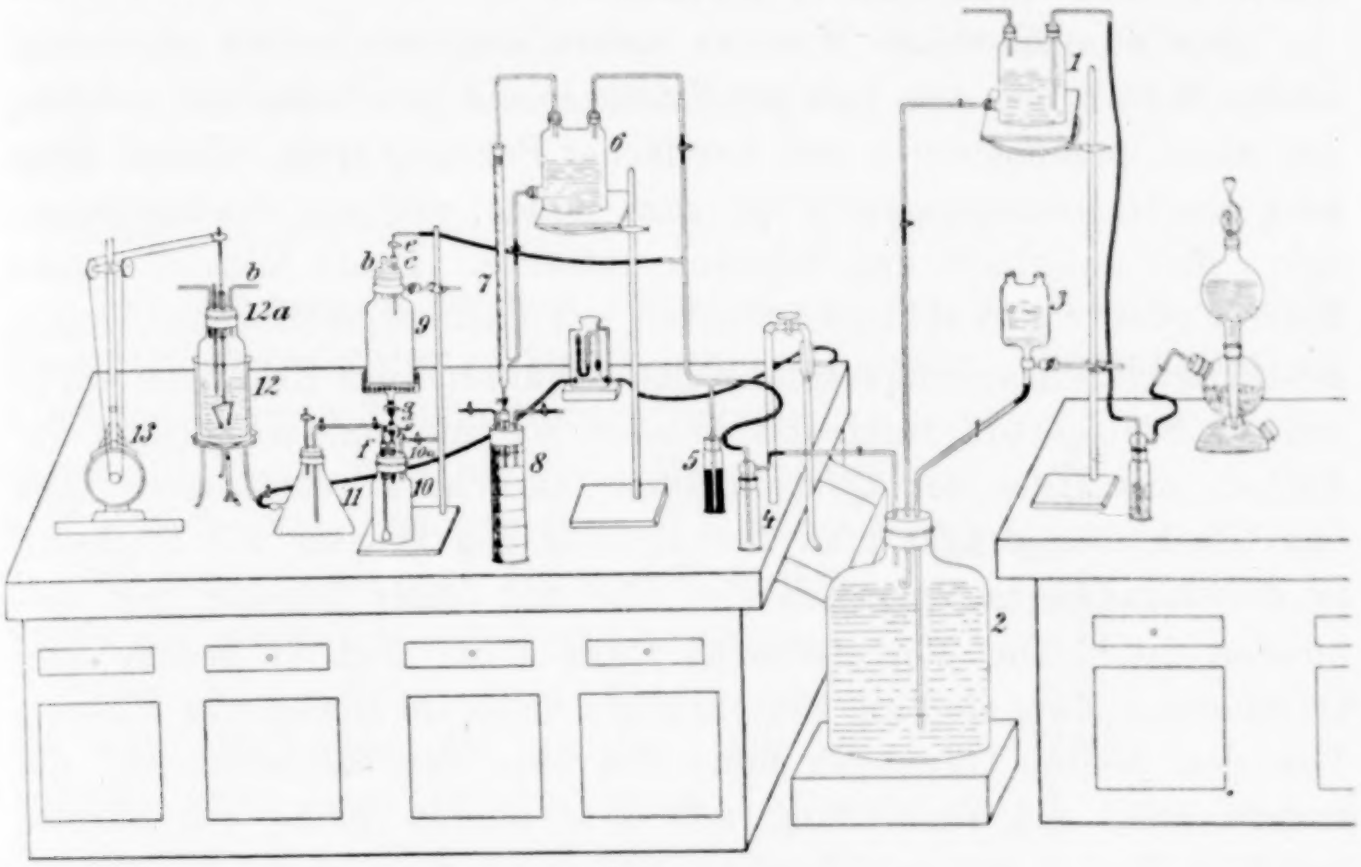


Fig. 1.

zweigt. Dieser Schenkel dient als Druckregulator, aus dem die Kohlensäure, wenn ihr Überdruck gröfser als der Druck der Quecksilbersäule wird, entweicht. Man könnte auch die Kohlensäure durch eine Waschflasche mit Hydrosulfitlösung streichen lassen, um die letzten Spuren Sauerstoff zu entfernen; doch wird sie dann leicht von Zersetzungsprodukten des $Na_2S_2O_4$ z. B. SO_2 verunreinigt.

Den Stickstoff entnahm ich stets einer Bombe, liefs ihn nach Passieren eines, wie oben beschriebenen Druckregulators über Natronkalk streichen, um die Kohlensäure zu entfernen, dann in einem Verbrennungsofen über glühendes Kupfer gehen, um ihn gänzlich von Sauerstoff zu befreien, und trocknete ihn schliefslich mit konzentrierter Schwefelsäure.

Da das gewöhnliche destillierte Wasser nach Winkler bei 18° pro 1 l 32.2 ccm Sauerstoff (gemessen unter Normalbedingungen) löst, wenn der Sauerstoffdruck eine Atmosphäre beträgt[1], so sind

[1] Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen S. 599, 3. Aufl., Berlin J. Springer 1905.

in einem Liter des nicht ausgekochten destillierten Wassers ca 6.4 ccm O_2 enthalten. Diese können nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$$

etwa 100 mg Hydrosulfit oxydieren. Analysiert man kleine Hydrosulfitmengen und arbeitet man in verdünnten Lösungen, so kommt dieser Fehler schon sehr in Betracht.

Das ausgekochte Wasser stellte ich her, indem ich destilliertes Wasser bis zum heftigen Sieden in einem Glaskolben erhitzte, der einen Gummistopfen mit zweifacher Bohrung trug. Durch diese ging ein Gaseinleitungsrohr bis zum Boden, und ein Gasableitungsrohr, das unterhalb des Stopfens aufhörte. Beide Röhren trugen kurze Enden von Vakuumschläuchen mit darübergeschobenen, exakt gearbeiteten Schraubenquetschhähnen. Während des Erkaltens wurde reiner Stickstoff durch das Wasser geleitet und schliefslich der Kolben mit Hilfe der Quetschhähne luftdicht abgeschlossen. Aus den Glaskolben drückt man zweckmäfsig das Wasser mit Stickstoff in eine evakuierte Vorratsflasche, die mit einer Bürette fest verbunden ist.[1] Die Vorratsflasche (wie 6 in Fig. 1) besitzt drei Öffnungen. Zwei sind am Flaschenhals, eine am Boden der Flasche. Von den oberen Öffnungen führt die eine den Stickstoff zu, die andere stellt die Verbindung mit dem oberen Ende der Bürette (wie 7 in Fig. 1) her und bewirkt, dafs beim Ausfliefsen von Wasser aus der Bürette stets nur Stickstoff nachströmen kann. Die untere Öffnung der Flasche ist durch Schlauch und Glasrohr mit dem unteren Ende der Bürette verbunden und besorgt die Speisung der Bürette mit Wasser. Der Apparat ist mit Schlauch und Schraubenquetschhahn an eine Stickstoffleitung angeschlossen und wird in der Weise gefüllt, dafs nach mehrmaligem Evakuieren und mit Stickstoff füllen das ausgekochte Wasser aus dem Glaskolben, der zwischen Vorratsflasche und Stickstoffleitung geschaltet wird, mittels Stickstoff hinübergedrückt wird. Die Bürette hat den Zweck, Verdünnungen mit dem ausgekochten Wasser in genau bekannter Weise vornehmen zu können. Wie weit das Wasser von Sauerstoff befreit war, kontrollierte ich stets nach einer von L. W. Winkler angegebenen einfachen Methode.[2]

[1] E. Knecht und E. Hibbert, *Ber.* **40** (1907), 3825 oder H. Bollenbach, *Chem. Ztg.* **32** (1908), 147.

[2] *Ber.* **21** (1888), 2843—2854 und **22** (1889), 1764, ferner Classen, Ausgewählte Methoden d. analyt. Chemie II, S. 41, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn 1903.

Versetzt man das auf Sauerstoff zu prüfende Wasser mit Natronlauge und einer Lösung von Manganchlorid, so oxydiert der gelöste Sauerstoff das Manganohydroxyd zu Manganihydroxyd nach den Gleichungen:

$$2\,MnCl_2 + 4\,NaOH = 2\,Mn(OH)_2 + 4\,NaCl,$$
$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3.$$

Setzt man nun etwas KJ-Lösung zu und säuert mit HCl an, so scheidet das gebildete Manganisalz Jod aus, das mit Natriumthiosulfat titriert wird:

$$2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + J_2 + 6\,H_2O.$$

Aus der ausgeschiedenen Jodmenge ist der im Wasser gelöste Sauerstoff berechenbar. Da 1 ccm $^1/_{100}$-norm. Thiosulfatlösung 0.056 ccm Sauerstoff unter Normalbedingungen entspricht, kann man so noch Mengen von 0.02 ccm Sauerstoff nachweisen. Wasser, das in 100 ccm 0.045 ccm Sauerstoff enthielt, wurde als genügend ausgekocht angesehen.

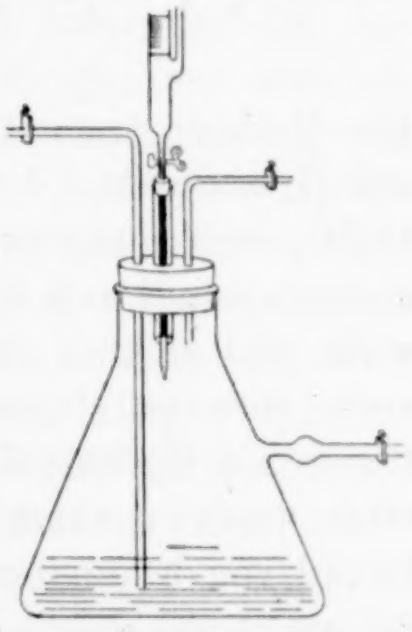


Fig. 2.

Die Apparatur zum Titrieren ist bei allen Methoden die gleiche. Ich verwendete stets eine Bürette samt Vorratsflasche, wie ich sie eben beschrieben, zur Aufbewahrung einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Titer und nahm die Titration in Gefäfsen vor, die Fig. 2 zeigt. Die Gefäfse waren starkwandige Saugkolben, die Vakuum gut aushalten und einen Ansatzstutzen zum Evakuieren besitzen. Verschlossen wurden sie durch einen Gummistopfen mit drei Bohrungen. Die beiden äufseren führen ein Gaszuleitungs- und ein Gasableitungsrohr ein, die mittlere enthält ein starkwandiges Glasrohr von ca. 1 cm Durchmesser, durch das mit Hilfe eines kleinen Gummistopfens die Spitze einer Bürette luftdicht gesteckt werden kann. Ist die Spitze mit dem Körper der Bürette durch einen längeren Gummischlauch mit Quetschhahn verbunden, so kann man unter Schütteln titrieren. Durch das mittlere Rohr können auch feste oder flüssige Substanzen eingeführt werden. Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr, sowie der Ansatz zum Evakuieren tragen Vakuumschläuche mit Schraubenquetschhähnen. Stets wurde so verfahren, dafs zuerst das mittlere Rohr durch einen Stopfen verschlossen und bei angezogenen Schraubenquetschhähnen

bis auf 20 mm Hg evakuiert wurde. Dann liefs ich reines indifferentes Gas einströmen und evakuierte noch einmal bis zum selben Grade. Nach abermaliger Aufhebung des Vakuums durch indifferentes Gas konnten nun unter fortwährendem Durchströmen des Gases flüssige und feste Substanzen von aufsen eingeschüttet werden, ohne dafs Luft mit hineinkam, oder nötigenfalls konnten auch Flüssigkeiten unter Nachströmen von indifferentem Gas eingesaugt werden. Sodann konnten Rücktitrationen ohne Luftzutritt erfolgen.

Titration mit ammoniakalischem Kupfersulfat.

Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung (tiefblau) wird durch Hydrosulfit zu farblosem Kuprosulfat reduziert nach der Gleichung:

$$2\,CuSO_4 + Na_2S_2O_4 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = Cu_2SO_4 + Na_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3 + (NH_4)_2SO_4.$$

Die Methode stammt von Schützenberger.[1] Die Verunreinigungen des Hydrosulfits, d. s. Thiosulfat und Sulfit, vermögen zwar auch $CuSO_4$ zu reduzieren, jedoch nur, wenn sie in grofsem Überschufs zugegen sind und lange Zeit haben zu wirken. Das Hydrosulfit wirkt viel rascher reduzierend. Das zu bestimmende Hydrosulfit mufs stets in einem Überschufs von $CuSO_4$ gelöst, resp. die zu titrierende Hydrosulfitlösung mit einem Überschufs an $CuSO_4$ versetzt werden, worauf man den Überschufs mit einer Hydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt zurücktitriert. Würde man nämlich die ammoniakalische $CuSO_4$-Lösung zu der Hydrosulfitlösung bis zur dauernden Blaufärbung zufliefsen lassen wollen, so würde das überschüssige Hydrosulfit das im Laufe der Titration hinzukommende $CuSO_4$ nicht allein bis zu Kuprosulfat, sondern teilweise bis zu metallischem Kupfer reduzieren. — Man kann den Übergang von blau in farblos durch den viel schärferen von blau in gelb ersetzen, wenn man nach dem Vorschlag von Bernthsen[2] der Kupferlösung einen Tropfen Indigolösung zusetzt. Der blaue Indigo wird durch das Hydrosulfit in Indigoweiß verwandelt.

Bei der Herstellung der Kupfersulfatlösung verwendet man das kristallisierte Salz $CuSO_4.5\,H_2O$. Man wiegt eine bestimmte Menge

---

[1] Schützenberger und Risler, *Bull. soc. chim.* [2] **19** (1873), 152—156; **20** (1873), 145—159, siehe auch Tiemann u. Preusse, *Ber.* **12** (1879), 1768—1789 und König und Krauch, *Zeitschr. analyt. Chem.* **19** (1880), 259—282.

[2] *Ber.* **13** (1880), 2277—2283.

des feinpulverisierten Salzes ab, löst in Wasser auf, fügt Ammoniak zu, bis das ausfallende Hydroxyd sich glatt mit tiefblauer Farbe löst und füllt bis zu einem bestimmten Volumen auf. Den Gehalt der Lösung an Kupfer stellt man am besten fest, indem man eine bekannte Anzahl ccm von der Lösung mit Schwefelsäure ansäuert und in einer Platinschale bei erhöhter Temperatur in bekannter Weise elektrolysiert.[1]

Zum Rücktitrieren bereitet man sich eine 2—4%ige Hydrosulfitlösung durch Auflösen festen ca. 80%igen Pulvers (Badische Anilin- und Sodafabrik), fügt etwas NaOH zu, da Hydrosulfit sich in alkalischer Lösung nur langsam zersetzt, und saugt die Lösung in eine der beschriebenen, evakuierten Vorratsflaschen mit Bürette ein; nach Aufhebung des Vakuums durch ein indifferentes Gas kann man eine Einstellung der Lösung mit einer bekannten $CuSO_4$-Lösung machen. Zu diesem Zwecke gieſst man in die beschriebenen mit indifferentem Gas gefüllten Saugkolben eine bekannte Menge $CuSO_4$-Lösung und ein Tropfen Indigolösung ein, spült mit ausgekochtem Wasser nach, führt die Spitze der Hydrosulfitbürette, nachdem man sie frisch gefüllt, in das mittlere Rohr des Kolbens ein und titriert bis zur Gelbfärbung. War eine Spur Luft im Apparat verblieben, so verschwindet die Gelbfärbung nach einiger Zeit und macht einer Blaufärbung Platz, infolge Oxydation des Indigoweifs zu Indigoblau. Da die Hydrosulfitlösung sich allmählich zersetzt, mufs die Einstellung von Zeit zu Zeit erneut werden.

Die Indikatorlösung bereitet man durch Auflösen von Indigotin, d. i. indigodisulfosaurem Natrium, in Wasser (etwa 1 g in 1000 ccm). — Will man festes Hydrosulfit titrieren, so führt man eine abgewogene Menge durch das mittlere Röhrchen in die $CuSO_4$-Lösung ein, wo es sich rasch löst und titriert dann zurück. Hydrosulfitlösungen mufs man aus Pipetten unter Nachströmen eines indifferenten Gases einsaugen (siehe weiter unten). Die Genauigkeit der Titration zeigt folgendes Beispiel:

1 ccm einer ammoniakalischen Kupferlösung entsprach 46.30 mg $Na_2S_2O_4$ oder 17.05 mg Hydrosulfitschwefel; der Kupfergehalt der Lösung wurde durch Elektrolyse festgestellt.

1. 25 ccm $CuSO_4$ verbrauchten einmal **33.75** ccm, ein zweites Mal **33.70** ccm einer und derselben Hydrosulfitlösung.

[1] F. Förster, Elektrochemie wässeriger Lösungen, S. 241, Leipzig bei J. A. Barth 1905.

2. 20 ccm derselben sich allmählich zersetzenden Hydrosulfitlösung wurden mit 25 ccm $CuSO_4$ (also einem Überschufs) versetzt und zurücktitriert. Insgesamt wurden **34.0** ccm Hydrosulfit verbraucht.

Der Fehler beträgt etwa 0.5—1.0%.

Dafs die Gegenwart der gewöhnlichen Verunreinigungen des Hydrosulfits nicht stört, zeigt folgendes Beispiel Bernthsens:[1]

15 ccm einer Kupfersulfatammoniaklösung (5.6682 g $CuSO_4 . 5 H_2O$ im Liter) wurden von 9.7 ccm Hydrosulfitlösung entfärbt. Bei vorherigem Zusatz von 5 ccm $Na_2S_2O_3$-Lösung (12.1 g Salz im Liter) trat sie durch 9.55 ccm, nach vorherigem Zusatz von 5 ccm $NaHSO_3$-Lösung (3.4 g im Liter) trat sie durch 9.45 ccm ein. Der Einflufs der Verunreinigungen ist also unbeträchtlich, was ich selbst bestätigen kann. 15 ccm einer $CuSO_4$-Lösung (1 ccm = 40.12 mg $Na_2S_2O_4$) entsprachen 20.3 ccm einer Hydrosulfitlösung. Bei vorherigem Zusatz von 10 ccm derselben Hydrosulfitlösung und 10 ccm einer 30%igen $NaHSO_3$-Lösung zu den 15 ccm $CuSO_4$-Lösung brauchte ich 10.2; 10.0; 10.4; 10.2; 10.3 ccm Hydrosulfitlösung zum Rücktitrieren. Die Einwirkung des Bisulfits geht also namentlich in alkalischer Lösung sehr langsam vor sich.

Bestimmung anderer Schwefelsauerstoffverbindungen neben Hydrosulfit.

Neben Hydrosulfit sind des öfteren seine Zersetzungsprodukte, dies sind Sulfid und Thiosulfat, sowie noch das durch Oxydation des Sulfit entstehende Sulfat zu bestimmen. Eine etwas umständliche jodometrische Methode zur Bestimmung aller dieser Oxydationsstufen des Schwefels nebeneinander ist von Bernthsen[2] ausgearbeitet worden.

Am einfachsten und exaktesten verfährt man in der folgenden Weise:[3]

Hydrosulfitschwefel.

Eine Probe der zu analysierenden Substanz wird mit $CuSO_4$ titriert.

---

[1] *Ber.* **13** (1880), 2280.

[2] *Ann. Chem.* **208** (1880), 162 auch Binz und Bertram, *Zeitschr. angew. Chem.* **18** (1905), 168.

[3] Vgl. auch Binz und Sondag l. c.

Sulfatschwefel.

Eine andere Probe der Substanz wird unter CO_2 mit HCl versetzt und gekocht. Dabei zersetzt sich das Hydrosulfit in Thiosulfat und Sulfit, das Thiosulfat selbst wieder in Schwefel und Sulfit. Die gesamte schweflige Säure entweicht aus der Lösung, man filtriert vom Schwefel ab und fällt das in der Lösung verbleibende Sulfat als $BaSO_4$.

Thiosulfatschwefel.

Eine Probe der Substanz wird in ausgekochtem Wasser gelöst und soviel von ihr aus einer Bürette in eine beliebige Menge Jodlösung fliefsen gelassen, bis die Blaufärbung durch zugesetzte Stärke eben verschwindet. Dann ist das Sulfit und Hydrosulfit zu Sulfat oxydiert, das Thiosulfat zu Tetrathionat. Das letztere kann nun nach der Feldschen Methode[1] durch Reduktion mit Al und HCl bestimmt werden nach der Reaktion:

$$Na_2S_4O_6 + 6\,Al + 20\,HCl = 2\,NaCl + 3\,Al_2Cl_6 + 6\,H_2O + 4\,H_2S.$$
$$4\,H_2S + 8\,J = 8\,HJ + 4\,S.$$

Man verfährt in der Weise, dafs man in ein Erlenmeyerkölbchen von ca. 300 ccm, das zu 200 ccm mit Schnitzeln aus reinstem Aluminiumblech angefüllt ist, die Tetrathionatlösung einbringt. Das Kölbchen ist durch einen Gummistopfen mit zweifacher Bohrung geschlossen; durch die eine ist ein Hahntropftrichter, der selbst wieder einen Gummistopfen mit Gaseinleitungsrohr trägt, gesteckt, durch die andere ein Gasableitungsrohr. Dieses ist mit Gummischlauch an die Absorptionsröhren für den Schwefelwasserstoff geschlossen. Zunächst dem Erlenmeyerkölbchen bringt man ein U-Rohr zur Kondensation überdestillierenden Wassers an, darauf folgen drei dickwandige Reagensröhren (mit Gummistopfen, Gasein- und -ableitungsrohr versehen), die mit bekannten Mengen eingestellter Jodlösung beschickt sind, und endlich ein Reagensrohr mit einer bekannten Menge eingestellter Thiosulfatlösung. Ich habe Reagensröhren angewendet, da diese leicht auszuspülen sind und auch der ausgeschiedene Schwefel (s. u.) leicht ausgebracht werden kann. — Man verfährt nun so, dafs zunächst der Apparat mit reiner CO_2 ausgespült wird (10 Minuten), um Oxydation des entstehenden

[1] *Chem. Ind.* **21** (1898), 372; siehe auch Classen, Analyt. Chem. II, S. 271, Braunschweig, Fr. Vieweg und Sohn 1903.

H_2S zu vermeiden. Dann stellt man die Kohlensäure ab, füllt 10 ccm konzentrierter HCl in den Tropftrichter und drückt die Säure mit CO_2 in das Kölbchen. Dann schliefst man den Hahn des Tropftrichters und hilft der Reduktion des Tetrathionats durch den naszierenden Wasserstoff durch gelindes Erhitzen nach (20 Minuten). Man mufs sich aber hüten, zu schnell zu erhitzen, da sonst die Reaktion zu stürmisch wird und leicht Lösung in die anderen Gefäfse überschäumt. Durch schnelles Eintauchen des Kölbchens in kaltes Wasser kann man die Reaktion mäfsigen. Das überdestillierende Wasser sammelt sich in dem U-Röhrchen an. Der Schwefelwasserstoff reduziert das Jod in den weiteren drei Röhren unter Schwefelabscheidung; das letzte Rohr ($Na_2S_2O_3$) hat den Zweck, etwa mitgerissenes Jod zurückzuhalten. Man läfst im CO_2-Strom erkalten (30 Minuten) und titriert die vereinigten Lösungen mit Thiosulfat zurück. Der ausgeschiedene Schwefel inkrustiert stets Jod. Man extrahiert ihn mit Schwefelkohlenstoff und titriert die CS_2-Lösung ebenfalls mit $Na_2S_2O_3$ zurück.

Das Aluminiumblech mufs sehr rein sein, damit der sich entwickelnde Wasserstoff nicht Bestandteile enthält, die Jodlösung reduzieren. Man mufs ferner dafür sorgen, dafs das Al die ganze zu reduzierende Lösung erfüllt, damit alles mit dem naszierenden Wasserstoff in Berührung kommt. Endlich mufs man genügend lange ausspülen, da leicht H_2S in der Ausgangslösung absorbiert zurückbleibt.

Ich gebe folgende Zahlen für die Reinheit der von mir verwendeten Aluminiumsorte. Zur Absorption vorgelegt wurden 45 ccm einer 0.107-norm. Jodlösung und 10 ccm einer 0.103-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung. Nach kräftiger, $^1/_4$-stündiger Wasserstoffentwicklung des Al bis zum Verbrauch der zugesetzten 10 ccm konzentrierter HCl wurde das Jod zurücktitriert. Mit den 10 ccm vorgelegten $Na_2S_2O_3$ eingerechnet, wurden verbraucht 46.55 ccm $Na_2S_2O_3$, statt der berechneten 46.70 ccm. — Bei einem blinden Versuch wurden 20 ccm 0.103-norm. $Na_2S_2O_3$-Lösung mit Jod oxydiert und sodann mit Al und HCl reduziert. Zur Absorption vorgelegt wurden 45 ccm 0.294-norm. J-Lösung und 10 ccm 0.103-norm. $Na_2S_2O_3$. Zur Rücktitration verbraucht 35.9 ccm $Na_2S_2O_3$, zu der des inkrustierten Jod 1.9 ccm, was mit den vorgelegten 10 ccm insgesamt 47.8 ccm macht. Diese entsprachen 16.74 ccm Jodlösung, verbraucht sind also 28.26 ccm Jod statt der berechneten 28.20 ccm.

Sulfitschwefel.

Den Sulfitschwefel kann man bestimmen, wenn man eine Gesamtschwefelbestimmung durchführt, also eine bestimmte Menge Hydrosulfitlösung z. B. mit ammoniakalischer (damit SO_2 nicht entweicht) Wasserstoffsuperoxydlösung oxydiert. Dabei geht aller Schwefel in Sulfat über. Man säuert an und macht eine Bariumsulfatfällung. Ebenso gut kann man eine Salpeter-Sodaschmelze durchführen.[1] Die Differenz des so gefundenen Gesamtschwefels gegen den Hydrosulfit-Thiosulfat- und Sulfatschwefel ergibt den Sulfitschwefel.

Man kann aber auch den Sulfitschwefel in dem Hydrosulfitpulver direkt bestimmen, indem man z. B. nach Binz und Sondag (l. c.) eine Hydrosulfitlösung mit Alkali versetzt und mit Luft schüttelt. Dabei geht das Hydrosulfit zum Teil in Sulfit, zum Teil in Sulfat über. Man versetzt nun nach Feld (l. c.)[2] die geschüttelte Lösung in derselben Apparatur, wie bei der Bestimmung des Thiosulfatschwefels mit salzsaurer Merkurichloridlösung, wobei das Thiosulfat zerlegt wird nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + HgS + 2\,HCl,$$

während das vorhandene Sulfid seine schweflige Säure abgibt, die in den Vorlagen in bekannten Jodmengen aufgefangen wird. Hierauf erfolgt Rücktitration mit $Na_2S_2O_3$. Wegen der teilweisen Oxydation des Hydrosulfits durch den Luftsauerstoff zu Sulfit, ist man gezwungen, noch eine Sulfatbestimmung zu machen. Die Differenz des jetzt gefundenen Sulfatschwefels gegen den ursprünglich vorhandenen gibt an, wieviel des bekannten Hydrosulfitschwefels in Sulfat übergegangen ist. Demnach weifs man auch, wieviel Hydrosulfit zu Sulfit oxydiert wurde, also auch, wieviel Schwefel von vornherein als Sulfit vorhanden war.

Um der undefinierten Oxydation des Hydrosulfits durch den Luftsauerstoff zu entgehen, dürfte es am zweckmäfsigsten sein, dafs Hydrosulfit in überschüssiges ammoniakalisches $CuSO_4$ einzutragen, wo es quantitativ zu Sulfit oxydiert wird, dann durch kurzes Luftdurchleiten das Cu_2SO_4 wieder in $CuSO_4$ zu verwandeln und sodann mit salzsaurem $HgCl_2$ zu behandeln. Durch die quantitative Oxy-

---

[1] Die mafsanalytische Bestimmung des Sulfatschwefels mit $BaCl_2$- und K_2CrO_4-Lösung nach Wildenstein, *Zeitschr. analyt. Chem.* **1** (1861), 323, sowie Classen, Analyt. Methoden II, S. 319, (1903), ist nicht zu empfehlen, da sie nur angenäherte Werte gibt.

[2] Siehe auch Classen, Analyt. Methoden l. c.

dation des Hydrosulfits erspart man eine Sulfatbestimmung; das $CuSO_4$ stört bei der Reaktion mit $HgCl_2$ offenbar nicht.

Die Genauigkeit der Sulfitbestimmung neben Thiosulfat zeigt folgende, von mir angestellte Analyse: 25 ccm einer Lösung, die gleichzeitig 0.0902-norm. an $NaHSO_3$ und 0.025-norm. an $Na_2S_2O_3$ war, wurden mit 10 ccm einer 7%igen $HgCl_2$ Lösung und 20 ccm verdünnter HCl versetzt und destilliert. Vorgelegt waren zur Absorption der SO_2 45 ccm 0.107-norm. Jodlösung und 10 ccm 0.103-norm. $Na_2S_2O_3$ Lösung. Zum Rücktitrieren wurden 14.85 ccm $Na_2S_2O_3$ gebraucht. Daher brauchte die schweflige Säure zur Oxydation 21.1 ccm 0.107-norm. Jodlösung statt der berechneten 21.07 ccm.

Der Aussalzvorgang.

Zur Herstellung eines reinen Präparates löst man nun technisches ca. 80%iges Hydrosulfitpulver (B. A. u. S. F.[1]) in ausgekochtem Wasser auf und salzt das Hydrat $Na_2S_2O_4.2H_2O$ durch verschiedene Zusätze aus. Als solche Zusätze können dienen NaCl[2] oder andere leicht lösliche Salze wie $NaNO_2$, CH_3COONa, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$ u. s. f.[3], ferner NaOH[4] und NH_4OH[5]. Es ist selbstverständlich, dafs für den Aussalzvorgang möglichst konzentrierte Lösungen vorteilhaft sind.[6] Indem ich viele vergebliche und mühsame Versuche übergehe, ein reines 100%iges Produkt zu erhalten, möchte ich nur erwähnen, dafs man Hydrosulfitlösungen stets mit soviel festem NaCl aussalzen mufs, dafs eine fast momentane Abscheidung des weifsen, dicken Hydratbreies eintritt. Geht die zu kleine Menge NaCl zuerst vollständig in Lösung, und bedarf es erst eines mehrere Minuten (bis $^1/_4$ Stunde) langen Schüttelns, bis das Hydrat ausfällt, so kann man sicher sein, dafs es weitgehend zersetzt ist. Die Ursache dieser Erscheinung habe ich noch nicht aufgeklärt. Es sind des öfteren nur 25% des Gesamtschwefels

---

[1] Genaueres über die Herstellung des technischen Präparates siehe Monographie l. c.

[2] D.R.P. 112483 v. 24. Mai 1899 B. A. u. S. F., sowie Zusatz D.R.P. 125303 v. 11. Januar 1900.

[3] D.R.P. 144632 v. 11. Januar 1900 B. A. u. S. F.

[4] D.R.P. 171362 v. 18. August 1905 B. A. u. S. F., sowie D.R.P. 171363 v. 22. September 1904; auch D.R.P. 189088 v. 21. September 1906 B. A. u. S. F.

[5] D.R.P. 207760 v. 2. November 1907 B. A. u. S. F.

[6] D.R.P. 204063 v. 12. Dezember 1907 B. A. u. S. F.

im Aussalzprodukt als Hydrosulfitschwefel übrig. Folgende Tabelle zeigt die Verhältnisse:

Tabelle 1.

Nr. des Versuches	Menge ursprüngl. $Na_2S_2O_4$ in g	Lösungswasser in ccm	Zugesetzte Menge NaCl in g	Im Aussalzprodukt sind Hydrosulfitschwefel in % des Gesamtschwefels
25	30 (82 %)	200	44	Sehr starke Zersetzung[1]
26	30 (82 %)	200	52	„ [1]
27	35 (82 %)	200	60	98 [2]
28	35 (82 %)	200	60	101.6 [2]
29	40 (82 %)	200	60	99.0 [2]

Es wurden die in der zweiten Kolumne stehenden Mengen festen Hydrosulfitpulvers unter allen Vorsichtsmafsregeln in einem abgeschlossenen Gefäfse gelöst, mit NaCl ausgesalzen, in unten zu beschreibender Weise abgenutscht und dann zur Analyse wieder in ausgekochtem H_2O gelöst. Ein aliquoter Teil wurde zur Hydrosulfitbestimmung, ein anderer zur Gesamtschwefelbestimmung mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung verwendet. Aus den Zahlen geht hervor, dafs das durch NaCl rasch abgeschiedene Hydrat frei von allen übrigen Schwefelsauerstoffverbindungen ist, die verunreinigenden, verhältnismäfsig kleinen Mengen Sulfat, Sulfit und Thiosulfat bleiben also in der Mutterlauge zurück. In der Mutterlauge bleibt natürlich auch noch mehr oder weniger Hydrosulfit zurück. (Die Löslichkeit des Salzes in gesättigter NaCl-Lösung bei verschiedenen Temperaturen ist noch nicht untersucht. Günstige Mengenverhältnisse und Ausbeuten bei Herstellung 100%igen Hydrosulfits siehe weiter unten). Die ausgesalzene Lauge kann mit der weiter unten zu erwähnenden Entwässerungsmutterlauge vereinigt werden und entweder wieder ausgesalzen oder im Vakuum durch Eindampfen konzentriert werden.

D. Die Entwässerung und Trocknung.

Das ausgeschiedene Hydrat $Na_2S_2O_4.2H_2O$ ist nun äufserst unbeständig. Entzieht man ihm jedoch das Kristallwasser und trocknet es, so läfst es sich monatelang an der Luft halten. Die Entwässerung und Trocknung des Hydrats ist aber von allen Hydrosulfitoperationen die schwierigste. Durch Erhitzen des Hydrats

[1] Alles NaCl geht zuerst in Lösung; allmählich fällt ein Salz aus.

[2] Fast momentanes Ausfallen des Salzes.

über seine Entwässerungstemperatur von 52°[1] entweder für sich allein[2], oder unter konz. Alkalilauge[3], resp. NaCl-Lösung[4] oder Alkohol[5], darauffolgendes Absaugen der Mutterlauge sowie Trocknen im Vakuum oder auch blos durch Eindampfen des Hydratkuchens im Vakuum kann man das wasserfreie Salz erhalten.

Nach meinen Erfahrungen dürfte es bei allen Verfahren wesentlich sein, das zu entwässernde Produkt alkalisch zu machen, um seine Zersetzung möglichst zu verhindern, und weiter ist es sehr wichtig, ausgezeichnet zu rühren; bilden sich nämlich bei der Entwässerung zusammenhängende Hydratschichten, die mit dem Entwässerungsmittel nicht in innige Berührung kommen, so tritt unvermeidlich teilweise Zersetzung ein.

Entwässerung nach D.R.P. 160529.

Die Entwässerung des Hydrats unter absolutem Alkohol und Haltbarmachung des $100_0/^0$igen Präparates ist mir trotz der genauen Einhaltung der Vorschriften von Bazlen[1] und des Patents nicht gelungen.

In einer Apparatur, die der unten beschriebenen gleich war, wurde nach den Vorschriften von Bazlen und des D.R.P. 160529 die Entwässerung vorgenommen. Zu diesem Zwecke wurden 80 g $Na_2S_2O_4$ ($82^0/_0$) in 400 ccm H_2O gelöst, mit 112 g NaCl ausgesalzen, gewaschen, in 300 ccm H_2O gelöst, mit 300 ccm absolutem Alkohol ein feines Kristallmehl gefällt und unter viel absolutem Alkohol und gutem Rühren bei 75° eine halbe Stunde erhitzt, wieder aufgelöst und analysiert. $96.1^0/_0$ des Gesamtschwefels war Hydrosulfitschwefel. Derselbe Versuch, nur $2^1/_2$ Stunden bei 70° lang erhitzt: $99.6^0/_0$ Hydrosulfitschwefel.

Das Erhitzen unter Alkohol auf 70° unter gutem Rühren durch $1^1/_2$ bis 2 Stunden, das Bazlen und d. D. R. P. 160529 vorschreiben und das, wie der Augenschein lehrte, das Hydrat gröfstenteils entwässerte, konnte also ohne Zersetzung vorgenommen werden.

Wurde aber das, wie beim vorigen Versuch hergestellte Salz

---

[1] Bazlen, *Ber.* **38** (1905), 1061.

[2] D.R.P. 200291 v. 16. Nov. 1906 B. A. u. S. F. D.R.P. 213586 v. 25. Juli 1908. A. G. Heyden-Radebeul bei Dresden.

[3] D.R.P. 171362 v. 19. August 1904 B. A. u. S. F.

[4] D.R.P. 171991 v. 2. April 1905 B. A. u. S. F. D.R.P. 188139 v. 30. Juli 1905 B. A. u. S. F.

[5] D.R.P. 191594 v. 27. September 1906 Höchst; D.R.P. 207593 v. 6. November 1907 B. A. u. S. F.

(ca. 20 g) im Vakuum 2 Stunden lang auf 60 bis 80° erhitzt und das ausgebrachte, rein weifse Produkt in der Weise analysiert, dafs ein Teil in einem Wägegläschen rasch gewogen, dann in überschüssigem von CO_2 überschichtetem Kupfersulfat gelöst und der Überschufs an $CuSO_4$ zurücktitriert wurde, so ergab sich nur 82% Hydrosulfit ($Na_2S_2O_4$).

Bei einem dritten Versuch, alles wie früher, im Vakuum1 Stunde bei 55° getrocknet, ergaben sich nur 81.7% Hydrosulfit. NaCl war bei allen Versuchen nur in Spuren vorhanden.

Es ist also erwiesen, dafs das Salz nur beim Trocknen oder dem Hantieren an der Luft zugrunde gehen kann. Die auf die oben beschriebene Weise behandelten Präparate zeigen nun in der Tat, an der Luft liegen gelassen, ziemlich rasche Zersetzung.

Hält man sich also genau an die Vorschrift von Bazlen, so gelingt es nicht, ein haltbares reines Präparat zu erzielen. Da das mit Alkohol behandelte Präparat ein aufserordentlich fein verteiltes Pulver ist, so ist auch leicht einzusehen, dafs es in gewöhnlicher, d. h. feuchter Luft sehr oxydabel ist. Wahrscheinlich ist das Produkt nach dreistündigem Erhitzen unter absolutem Alkohol noch nicht völlig entwässert, so dafs es schon beim Erhitzen im Vakuum teilweise innere Zersetzung erleidet, und aufserdem geht es zum andern Teile infolge seines aufserordentlich feingepulverten Zustandes bei Berührung mit der Luft zugrunde.

Ob nun die Entwässerung durch längeres, höheren Erhitzen mit Alkohol, eventuell unter Zusatz von etwas Natronlauge vollständig zu gestalten ist, untersuchte ich nicht mehr, da ich überzeugt war, dafs das fein verteilte Salz auf jeden Fall äufserst oxydabel und unbeständig sein dürfte.

Entwässerung und Trocknung nach D.R.P. 171991.

In der Erwägung, dafs ein sandiges grobes Pulver viel weniger oxydabel sein dürfte, wendete ich mich der Entwässerungsmethode, die die Badische Anilin- und Sodafarbrik in ihrem Patent 171991 angibt, zu.

Nach diesem Patent wird entweder ausgesalzenes Hydrosulfithydrat durch Erhitzen unter gesättigter Kochsalzlösung auf 50 bis 70° bis zur Verwandlung in ein sandiges Pulver entwässert, oder Hydrosulfitlösungen werden bei 50—70° mit Kochsalz gesättigt und dann das ausgeschiedene Hydrat so lange mit der gesättigten Koch-

salzlösung digeriert, bis die Entwässerung und Verwandlung in ein sandiges Pulver eintritt.

Ich schlug zunächst den ersten Weg ein. Die benutzte Apparatur war dieselbe, weiter unten beschriebene, wie bei der Entwässerung nach D.R.P. 160529. Die in der Flasche befindliche Hydrosulfitlösung wurde mit Kochsalz ausgesalzen und nun entweder ein Teil der Mutterlauge abgesaugt und unter der übrigen Mutterlauge auf 50 bis 70° unter ausgezeichnetem raschen Rühren erhitzt, oder aber es wurde die ganze Mutterlauge abgesaugt und durch gesättigte Kochsalzlösung ersetzt und dann unter dieser bei gleichfalls ausgezeichneter Rührung auf 50—70° erhitzt. Trat die Verwandlung des Hydrats in das sandige Pulver ein, so wurde heifs abgesaugt, mit heifsem und kaltem Alkohol die Mutterlauge verdrängt, das Salz in Wasser gelöst und analysiert.

Versuch 43: 80 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 400 ccm H_2O mit 112 g NaCl ausgesalzen; es fallen ca. 60 g Hydrat, abgesaugt mit 400 ccm gesättigter NaCl-Lösung überschichtet und auf 70° erhitzt. Alles Hydrat geht in Lösung.

Versuch 44: 100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 400 ccm H_2O mit 116 g NaCl ausgesalzen, Mutterlauge abgesaugt, mit 50 ccm gesättigter NaCl-Lösung auf 50 bis 70° erhitzt. Nach einhalbstündigem Erhitzen tritt Entwässerung unter Absetzung eines schweren sandigen Pulvers (20 g) ein.

Durch Versuch 43 und 44 war also gezeigt, dafs das Hydrat selbst in gesättigter Kochsalzlösung bei 50 bis 70° aufserordentlich löslich ist, und dafs man daher mit sehr viel Hydrat und sehr wenig Lösung (resp. Mutterlauge) arbeiten mufs. Die Löslichkeitskurve des Hydrosulfits in Wasser und in gesättigter Kochsalzlösung steigt mit der Temperatur stark an.

Ich arbeitete daher nun stets in der Weise, dafs ich die aus der angewendeten Hydrosulfitlösung (100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 400 ccm H_2O) ausgesalzenen 70 g Hydrat, die einen zusammenhängenden schwammigen Kuchen bildeten, zuerst, so gut es ging, durch Absaugen von der Mutterlauge befreite, dann mehrmals mit der Nutschvorrichtung zusammenstampfte und wieder saugte, bis der gröfste Teil der hartnäckig festgehaltenen Mutterlauge entfernt war. Dann wurde der zusammengepreſste Kuchen mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung aufgeschwemmt und gewaschen und die Kochsalzlösung ebensoweit abgesaugt, dafs nur eine ganz zähe Paste

von Hydrat übrig blieb. Einem weiteren Absaugen war dadurch eine Grenze gesetzt, dafs der Rührer eine noch festere Paste nicht mehr durcharbeiten konnte. Eine sehr gute Rührung erwies sich aber als unbedingt nötig, weil bei Schichtenbildung und Verfilzung das Hydrat beim Erhitzen sich stets zu einem Teile zersetzte. Die Zersetzung geht stets von einzelnen Zentren aus, indem man sehen kann, wie hier und da in der Masse sich schwarzgraue Flecken bilden, die nach allen Seiten wachsen. Bei gutem Rühren tritt dies nicht ein. Die Erhitzung beim Entwässern darf erst dann einsetzen, wenn die ganze Masse gut durchgerührt ist. Mit dem Steigen der Temperatur wird das Rühren immer leichter, bis etwa nach einhalbstündigem Erhitzen bei 60° mit einem Schlage die Entwässerung erfolgt. Man rührt dann noch etwa 5 Minuten und erhitzt nicht weiter, weil sonst die Gefahr der Auflösung des entwässerten Produktes naheliegt, sondern filtriert, und zwar heifs, damit nicht wieder eine Vereinigung des Wassers mit dem Hydrosulfit eintritt.

Versuch 45. 100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 400 ccm H_2O mit 112 g NaCl ausgesalzen, das Hydrat in der oben beschriebenen Weise behandelt und mit gesättigter NaCl-Lösung auf 60° ½—1 Stunde erhitzt, heifs filtriert, in Wasser gelöst und analysiert. Es ergab sich als Hydrosulfitschwefel in Prozenten des Gesamtschwefels:

1. **81.5%**; 2. **81.5%**; 3. **78.0%**; 4. **79.0%**.

Trotz genauer Innehaltung der Patentvorschrift war also noch irgend ein Umstand unbekannt, der die Zersetzung herbeiführte. Am gefährlichsten erschien es, dafs bei der inneren Zersetzung von Hydrosulfit Pyrosulfit, somit also auch schweflige Säure entsteht. Durch freie Säure wird aber eine weitere Zersetzung des Hydrosulfits eingeleitet. Ich versuchte es also mit Alkalizusatz, von dem in dem Patent 171991 keine Rede ist.

Versuch 46: Wie Versuch 45, nur vor der Entwässerung 10 ccm 20%) NaOH zugesetzt. Das entwässerte Salz gelöst und analysiert. Es sind also Hydrosulfitschwefel vorhanden:

1. **100%**; 2. **97.3%**.

Versuch 48: Wie Versuch 46, nur wurde das entwässerte Salz nach dem Waschen mit Alkohol im Vakuum zwischen 50 und 60° durch ½—1 Stunde getrocknet. Das feste Salz ist

1. **95%**; 2. **97%**; 3. **97.5%**.

Bringt man das Salz nach dem Trocknen in einen Vakuumexsikkator, so ist nach Monaten kaum eine Abnahme des Gehaltes zu merken.

Versuch 49: Bei besonders sorgfältigem Arbeiten, sorgfältigem Filtrieren und Waschen gelang es mir, ein **99.4**%iges festes haltbares Salz darzustellen und zwar mit einer Ausbeute von ca. 60%. Aus 100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) wurden 50 g $Na_2S_2O_4$ (99.4%) erhalten. Kochsalz ist ca. 0.1% vorhanden. Der NaCl-Analyse geht eine Oxydation der Lösung mit ammoniakalischer H_2O_2-Lösung voraus, nach dem Ansäuern mit HNO_3 wird die kalte Lösung (warme HNO_3 zerstört Eisenrhodanid) nach VOLHARD mit $^1/_{20}$-norm. KSCN-Lösung titriert, wobei Eisenalaun als Indikator dient. Bei noch gröfserer Sorgfalt wird man vielleicht noch um 0.2—0.3% höher kommen.

Versuch 50: Nach dem Patent 171991 können auch die Hydrosulfitlösungen zwischen 50 und 70° mit NaCl ausgesalzen und mit der Mutterlauge digeriert werden.

1. 120 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 400 ccm H_2O gelöst, wurden auf 55° erhitzt; bei Zusatz von 180 g NaCl fällt kein Hydrosulfit aus.

2. 100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 165 ccm H_2O gelöst, wurden auf 65° erhitzt. Mit 56 g NaCl fällt kein Hydrosulfit aus.

3. 100 g $Na_2S_2O_4$ (82%) in 100 ccm H_2O wurden bei 65° mit 37 g NaCl versetzt. Es fallen ca. 25 g entwässertes Hydrosulfit aus, ein Salz von gleichen Eigenschaften, wie bei Versuch 48. Es werden also für dieses Verfahren stets sehr hochkonzentrierte Lösungen erfordert.

E. Beschreibung der Aussalz-, Entwässerungs- und Trocknungsapparatur und genaue Arbeitsweise.

Da die Herstellung des reinen Präparates ziemliche Erfahrung erfordert, wird es am Schlusse des einleitenden Kapitels vielleicht nicht unwillkommen sein, wenn ich meine Apparatur und Arbeitsweise eingehend schildere.

Die Apparatur.

Die benötigte Apparatur (Fig. 1) besteht

1. aus dem bereits beschriebenen Kohlensäureentwickler,
2. aus einer Filtriervorrichtung und
3. einer Vorrichtung zum Entwässern und Trocknen.

Die Filtriervorrichtung (Fig. 1, 9) dient dazu, hydrosulfithaltige Lösungen ohne Luftzutritt zu filtrieren. Eine Flasche (300 bis 1000 ccm Inhalt), deren Boden abgesprengt ist, wird an der Sprengfläche glatt abgeschliffen und nun in einer Porzellannutsche, deren Boden mit zwei gehärteten Filtern und einer Lage Koliertuch

bedeckt ist, derart fixiert, dafs sie die Filter und das Koliertuch fest an den Nutschboden prefst. Dies wird dadurch erreicht, dafs die Filter und das Koliertuch, deren Fläche gröfser ist als der Nutschboden, zuerst auf den obersten Rand der Nutschwandung gelegt, dann durch die darauf gesetzte Flasche bis an den Nutschboden gedrängt und so gezwungen werden, sich um den Rand der Flasche zu schmiegen. Das Anpressen der Flasche an den Nutschboden und zugleich ein wasser- und vakuumdichter Abschlufs nach aufsen wird durch einen grofsen dicken Kautschukring erzielt, der mittels eines flachen, vorne zugespitzten Holzes in den Zwischenraum zwischen Nutschwand und Flasche möglichst fest hineingeprefst wird. Der Flaschenhals wird durch einen Gummistopfen verschlossen, durch den zwei ca. 1 cm weite starkwandige Glasröhren gehen. Die eine trägt mittels eines kleinen Gummistopfens ein engeres Glasröhrchen, das mit Vakuumschlauch und Regulierquetschhahn versehen ist und dient zum Evakuieren oder zur Gasfüllung; die zweite dient zur Einführung der Substanzen und ist für gewöhnlich durch einen Gummistopfen verschlossen. Über das Absaugerohr der Nutsche ist ebenfalls ein dicker Vakuumschlauch mit Regulierquetschhahn gezogen.

Die Vorrichtung zum Aussalzen, Entwässern und Trocknen, Fig. 1 (10, 11).

Eine starkwandige Literflasche ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Bohrung geht ein Gaseinleitungsrohr, durch die beiden anderen zwei je 1 cm weite starkwandige Glasröhren. Die eine trägt mittels Gummistopfens die Einsaugevorrichtung, ein mit Schlauch und Quetschhahn versehenes Glasröhrchen, die zweite ebenfalls mittels Gummistopfen die Nutschvorrichtung. Diese letztere besteht aus einem bis auf den Boden der Flasche reichenden Glasrohr, das an seinem unteren Ende glockenförmig erweitert ist. Über die Öffnung der Glocke wird ein vielfach durchlochtes Porzellanplättchen gelegt, das von einem gehärteten Filter und einer Lage Koliertuch (oder auch nur dem letzteren) bedeckt ist. Filter und Koliertuch werden um den Rand der Glocke gebogen und mit einem elastischen, breiten Gummibande fest angeprefst. Auf diese Weise ist es sehr bequem möglich, wenn die Nutschvorrichtung mit der Saugpumpe verbunden wird, von unten nach oben zu filtrieren. Statt des erwähnten Stopfen 10*a*, der Gaseinleitungsrohr, Einsauge- und Nutschvorrichtung trägt, kann ein

anderer Stopfen (Fig. 1, 12*a*) in den Hals der Flasche gesetzt werden. Durch diesen Stopfen 12*a* geht ein Gaseinleitungsrohr und Ableitungsrohr, ein Thermometer und ein als Führung für einen Rührer dienendes Glasrohr. Der Rührer (Fig. 1, 12) ist ein Zentrifugalrührer, wie er von H. Leiser[1] angegeben ist. Er besteht aus zwei S-förmigen schräg aufwärts gerichteten Röhren, die durch einen horizontalen Glasstab an der Rührachse befestigt sind. Das untere Ende der beiden Glasröhren wird durch schräg nach unten gerichtete Trichter gebildet, die gegen die Umdrehungsrichtung gekehrt sind, das obere Ende ist horizontal und im Sinne der Rotation gerichtet. Der Vorteil des Rührers besteht darin, dafs er horizontal und vertikal rührt. Weil die Trichteröffnungen der Rotation entgegen gerichtet sind, werden die Flüssigkeits- oder Niederschlagsteilchen in die Röhren geschoben, von der Zentrifugalkraft hinaufgetragen, und schliefslich durch die horizontalen Enden im Sinne der Umdrehung kräftig ausgeschleudert. Noch besser als dieser Rührer wirkt ein quirlförmiger Rührer (Fig. 3) von beigezeichneter Gestalt. Es kommt wesentlich darauf an, dafs der ringförmige Hohlraum zwischen der Bestreichungszone des Rührers und der Flaschenwand nur sehr klein ist, damit der zähe Brei fest durchgequetscht wird, sonst zersetzen sich stets einige Prozente des Präparates. Damit ein so grofser Rührer eingeführt werden kann, mufs der Flaschenhals fast den Durchmesser der Flasche selbst besitzen.

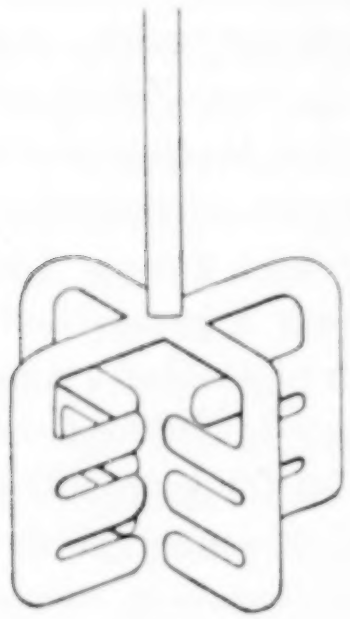


Fig. 3.

Die Arbeitsweise.

Es sei nun noch die Arbeitsweise geschildert.

Die Filtriervorrichtung (Fig. 1, 9) wird mittels Röhrchens *c* an die Wasserstrahlpumpe gelegt, Rohr *b* durch einen Gummistopfen, das Absaugerohr *d* durch den Quetschhahn verschlossen. Ist gut evakuiert, so wird die Filtriervorrichtung mittels des Quetschhahnes (bei *e*) von der Pumpe abgenommen und mittels eines Glasverbindungsstückes mit dem gut ausgespülten Kohlensäureentwickler verbunden.

---

[1] *Zeitschr. angew. Chem.* **19** (1906), 1426.

Der Quetschhahn wird geöffnet und nun CO_2 so lange eingelassen, bis infolge Überdruckes Gas aus dem Regulator (5) entweicht. Dies Auspumpen und Füllen wird mehrmals wiederholt. Dann wird, während *c* mit dem Kohlensäureentwickler verbunden ist, der Gummistopfen von *b* gelüftet, 400 ccm Wasser und 100 g $Na_2S_2O_4$ (Handelspräparat 82 %) werden in den etwa 800 ccm fassenden Apparat eingeführt, *b* wieder verschlossen, Röhrchen *e* behufs bequemeren Schüttelns durch einen Gummistopfen ersetzt und unter Schütteln das Hydrosulfit in Lösung gebracht. Sodann wird Röhrchen *e* wieder eingeführt und das Absaugerohr *d* der Nutsche mit Hilfe eines Glasröhrchens mit dem durch Gummischlauch und Quetschhahn verschlossenen Einsaugerohr der Aussalzapparatur (Fig. 1, 10 *h*), die gut evakuiert ist, in Verbindung gebracht. Das weite Glasrohr (Fig. 1, 10 *f*), in dem sonst die Nutschvorrichtung befestigt ist, ist jetzt durch einen Stopfen verschlossen, das Gaseinleitungsrohr liegt an der Saugpumpe. Unter Nachströmen der Kohlensäure in die Filtriervorrichtung wird nun nach Öffnung der Quetschhähne (Fig. 1, 9 *g*, 10 *g*), die Hydrosulfitlösung von den festen Verunreinigungen durch Filtration befreit.

Nach Beendigung der Filtration werden Filtriervorrichtung und Aussalzapparatur getrennt, letztere von der Saugpumpe abgenommen und das Vakuum durch Kohlensäure aufgehoben. Sodann wird das Einsaugerohr herausgenommen und durch einen Gummistopfen ersetzt, der grofse Stopfen (Fig. 1, 10 *a*) einen Moment gelüftet, 112 g fein gepulvertes NaCl rasch in den Apparat geschüttet und der Stopfen wieder darauf gesetzt. Nun mufs man unter Ablösung vom Kohlensäureentwickler sofort kräftig schütteln, damit sich das Kochsalz nicht zusammenballt und als feste Verunreinigung des Hydrats am Boden bleibt; nach etwa $^1/_3$ Minute fällt das Hydrat aus und bildet einen zusammenhängenden Kuchen (ca. 70 g). Die Verunreinigungen bleiben in der Mutterlauge zurück. Nun verbindet man wieder mit dem Kohlensäureapparat, lüftet wieder einen Moment den Stopfen 10 *a* und befestigt rasch die Nutschvorrichtung (Fig. 1, 10 *f*) in dem zugehörigen Glasrohr. Dann werden Stopfen und Nutschvorrichtung in die Apparatur eingesenkt. Die Nutschvorrichtung mit einem evakuierten Saugkolben (Fig. 1, 11) verbunden und von unten noch oben abgesaugt. Reifst die Flüssigkeitssäule ab, so löst man die Verbindung der Nutschvorrichtung mit dem Saugkolben durch Abklemmen, lüftet den Gummistopfen, der die Nutschvorrichtung festklemmt, und stampft mit letzterer bei starkem

Kohlensäurestrom den Hydratkuchen durch Hin- und Herbewegen fest. Hat man das Hydrat soweit als möglich abgesaugt, so gießt man durch Glasrohr (Fig. 1, 10 *h*) gesättigte Kochsalzlösung nach, durchtränkt mit Hilfe der Nutschvorrichtung den ganzen Kuchen und saugt ab. Dies wiederholt man zwei bis dreimal, bis die Mutterlauge ganz verdrängt ist; zuletzt saugt man soweit ab, daſs der durchfeuchtete Kuchen etwa 180 ccm Raum einnimmt. Man ersetzt die Mutterlauge durch gesättigte Kochsalzlösung deswegen, weil sich bei der Entwässerungstemperatur von 60° sonst zuviel Hydrosulfit lösen würde; man darf aber nicht zu weit absaugen, weil sonst die Rührung beim Entwässern eine unvollkommene ist und infolgedessen Zersetzung eintritt. Endlich setzt man noch 10 ccm 20%ige Natronlauge dem Kuchen zu. Um jetzt zu entwässern, nimmt man Stopfen 10 *a* (Fig. 1) heraus, schiebt die Flasche rasch von unten über den mit Rührer versehenen Stopfen 12 *a* (Fig. 1) und hält sie mit einer Klammer fest. Gleichzeitig wird das Gaseinleitungsrohr 12 *b* mit dem Kohlensäureentwickler verbunden und der Rührer mittels Elektromotor 13 in sehr rasche Rotation versetzt. Sind alle Partien des Hydrats in guter Rührung, so taucht man die Entwässerungsapparatur in ein Jenenser Glas mit destilliertem Wasser und heizt rasch bis auf 60° an. Nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf 60° tritt mit einem Schlage die Entwässerung des Hydrats ein, der leichte Kristallkuchen verwandelt sich in ein schweres sandiges Pulver, das rasch zu Boden sinkt. Nach dieser Verwandlung erhitzt man noch etwa 5 Minuten; dann entfernt man das Wasserbad, schiebt die Flasche wieder nach unten von dem Stopfen 12 *a* (Fig. 1) ab und setzt Stopfen 10 *a* wieder ein. Natürlich hat man den Kohlensäureentwickler auch wieder mit dem Gaseinleitungsrohr von Stopfen 10 *a* verbunden. Nunmehr wird die heiſse Mutterlauge abgesaugt, mit je 50—100 ccm heiſsem 50%igem, dann heiſsem 100%igem Alkohol und schlieſslich mit kaltem 100%igem Alkohol nachgewaschen. Die Waschflüssigkeiten werden wieder durch Glasrohr 10 *h* eingetragen.

Ersetzt man nun noch die Nutschvorrichtung durch ein Thermometer, schlieſst den Apparat an die Pumpe an und senkt ihn wieder in das Wasserbad ein, so kann man nun das Salz im Vakuum bei 50—60° durch $^1/_2$ bis 1 Stunde trocknen. Nach dieser Zeit läſst man abkühlen, hebt das Vakuum durch Kohlensäure auf, bringt die Substanz in eine Schale oder ein anderes Gefäſs aus und bewahrt sie schlieſslich in einem Vakuumexsikkator auf.

Unter den angegebenen Mengenverhältnissen bekommt man so ca. 50 g (20 g Hydrosulfit bleiben in der Entwässerungslauge zurück) im Vakuum sehr lang, auch an der Luft monatelang haltbares 99—100%iges, sandiges Natriumhydrosulfit.

Das System Wasser-Hydrosulfit.

Es soll nun von den vielen möglichen chemischen Systemen, die durch Kombination von Hydrosulfit mit anderen Stoffen gebildet werden können, das wichtigste, nämlich das System Wasser-Hydrosulfit, betrachtet werden. Die Gleichgewichtszustände dieses Systems werden beherrscht durch die Phasenregel, deren allgemeiner Ausdruck $P + F = B + 2$ lautet (P Anzahl der Phasen, F Anzahl der Freiheiten, B Anzahl der Bestandteile). Für das vorliegende System aus zwei Komponenten mufs die Summe der Phasen und Freiheiten stets gleich 4 sein.

Als feste Phasen kommen in Betracht das wasserfreie Hydrosulfit, das Hydrat mit zwei Molekülen Kristallwasser ($Na_2S_2O_4 . 2H_2O$) und Eis, als flüssige Phase die wässerige Hydrosulfitlösung und als gasförmige endlich der Wasserdampf über der Lösung. Es wurden zunächst die Gleichgewichte zwischen wässerigen Hydrosulfitlösungen und Eis als Bodenkörper (Gefrierkurve), dann zwischen wässerigen Lösungen und wasserfreiem ($Na_2S_2O_4$) oder wasserhaltigem ($Na_2S_2O_4 . 2H_2O$) Hydrosulfit als Bodenkörper (Löslichkeitskurve) untersucht.

Gefrierkurve.

Hat man drei Phasen, Eis, Lösung und Dampf, so ist nur mehr eine Freiheit vorhanden; verfügt man über die Konzentration der Lösung, so ist damit der Gefrierpunkt festgelegt.

Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung ist aus nebenstehender Figur 4 ersichtlich. In einem weiten (5 cm Durchmesser) starkwandigen Glasrohr von etwa 20 cm Länge, das an seinem unteren Ende zugeschmolzen ist, wird mit Hilfe eines Gummiringes ein engeres (ca. 4 cm Durchmesser) gleichgestaltetes Glasgefäfs festgehalten. Es entsteht ein Hohlraum zwischen den beiden Gefäfsen, der überall etwa 5 mm Dicke hat und als Luftmantel zur Regulierung des Wärmeaustausches mit der Umgebung dient. Das mittlere Glasrohr ist durch einen Gummistopfen luftdicht abgeschlossen, der Bohrungen

für ein Gaseinleitungs- und ableitungsrohr, für ein Thermometer, für eine dickwandige Einfüllröhre und im Zentrum eine Bohrung für eine Rührerführung hat. Die Rührerführung hat einen kelchförmigen Aufsatz, in dem ein glockenförmiges Ansatzstück der Rührerstange rotiert, so dafs der Apparat nach aufsen durch Quecksilber abgeschlossen werden kann. Der Rührer selbst hat die Leisersche[1] Form. Er wird mit Hilfe einer Riemenscheibe durch einen Heifsluftmotor in regelmäfsige Rotation versetzt. Das Thermometer war nach Beckmann eingerichtet und stammte von der Firma F. Köhler-Leipzig. Es umfafste einen Bereich von 11°, die fünfzigstel Grade waren noch direkt ablesbar. Die Anbringung einer Korrektur wegen des abgerissenen Quecksilberfadens war nicht nötig, da das Thermometer mit einer bestimmten Quecksilberfüllung bei 0° geeicht war und mit derselben Quecksilberfüllung gearbeitet wurde. Aufserdem lag diese Korrektur innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche. Der ganze Apparat stand in einem Dewarbecher von etwa 10 cm Durchmesser, der mit Alkohol gefüllt war. Durch Eintragen kleiner Mengen fester Kohlensäure konnte die gewünschte Temperatur leicht eingestellt werden. Zur Messung der Temperatur des Aufsenbades diente ein Pentanthermometer (A. Haak-Jena), dessen Temperaturbereich 20—100° war. Eine Gefrierpunktsbestimmung wurde nun in der Weise ausgeführt, dafs zunächst der Quecksilberverschlufs an seinem oberen Ende mit Marineleim abgedichtet wurde. Dann wurde der Apparat nach dem sorgfältigen Verschliefsen sämtlicher Öffnungen mehrmals evakuiert und mit Stickstoff gefüllt und unter fortwährendem Durchströmen von Stickstoff der Marineleimverschlufs entfernt und mit Quecksilber abgedichtet. Sodann wurde eine bestimmte Quantität sorgfältigst ausgekochten Wassers aus der oben beschriebenen Mefsbürette durch das Einfüllrohr in den Apparat gebracht und endlich eine genau

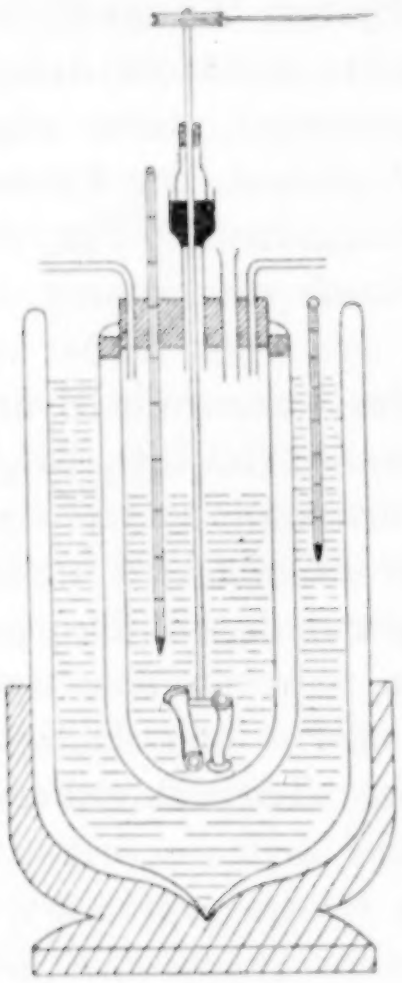


Fig. 4.

[1] l. c.

abgewogene Quantität reinen, wasserfreien Hydrosulfitpräparates unter gutem Rühren quantitativ in das Versuchsgefäfs eingetragen. Man mufs gut rühren, weil sonst das Hydrosulfit sich leicht zusammenballt und dann schwer in Lösung geht. War alles Salz gelöst, so wurde der Apparat in den Dewarbecher eingesenkt und nun durch löffelweises Einwerfen von fester CO_2 die Aufsenbadtemperatur erniedrigt. Abgelesen wurde nun von Zeit zu Zeit unter gutem Klopfen und mit der Lupe der Stand des Beckmannthermometers, sowie auch hie und da der des Pentanthermometers. Auf diese Weise wurden Abkühlungskurven aufgenommen, die regelmäfsig Unterkühlung, dann Hinaufschiefsen bis zum Gefrierpunkt unter reichlicher feiner Eisausscheidung und langdauerndes Konstantbleiben auf der Gefriertemperatur zeigen.

Es wurde nun zuerst der Gefrierpunkt des reinen Wassers und der von verschiedenen Hydrosulfitlösungen steigender Konzentration gemessen. Die Herstellung konzentrierterer Lösungen wurde bald in der Weise vorgenommen, dafs zu einer bereits verwendeten Lösung nach dem Auftauen eine neue Quantität Hydrosulfit zugegeben wurde, bald so, dafs ganz neue Lösungen hergestellt wurden.

Reinheit des verwendeten Hydrosulfitpräparates und des ausgekochten Wassers.

Das verwendete Hydrosulfitpräparat wurde mit Hilfe einer ammoniakalischen $CuSO_4$-Lösung, wie oben beschrieben, analysiert. Die bei allen Versuchen in vorliegender Abhandlung verwendete $CuSO_4$-Lösung wurde auf ihren Kupfergehalt durch Elektrolyse geprüft. 20 ccm dieser Lösung wurden nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 in einer Platinschale bei höherer Temperatur mit 0.15 Amp. bis zur vollständigen Ausfällung des Kupfers elektrolysiert. Es schieden sich 0.583 g Cu ab. Demnach entspricht 1 ccm der $CuSO_4$-Lösung 39.91 mg $Na_2S_2O_4$. Durch Vergleich der so analysierten Lösung mit einer alten, deren Oxydationswert pro 1 ccm durch Elektrolyse zu 44.48 mg $Na_2S_2O_4$ gefunden war, mit Hilfe einer auf diese alte Lösung eingestellten Hydrosulfitmefslösung, ergab sich der Oxydationswert der Lösung pro 1 ccm zu 40.33 mg $Na_2S_2O_4$. Als Mittel aus der Elektrolyse und dem Vergleich mit der alten Lösung ergibt sich der Wert **40.12 mg $Na_2S_2O_4$ pro 1 ccm,** der sämtlichen Analysen zugrunde liegt. Die Genauigkeit aller Analysen beträgt 0.5—1 %.

Zu den Gefrierpunktsbestimmungen wurden zwei Hydrosulfitpräparate verwendet.

Präparat I: Gehalt 98.7 % $Na_2S_2O_4$.

0.9186 g des Präparates brauchten zur Oxydation 25 ccm der erwähnten $CuSO_4$-Lösung weniger 2.6 ccm einer Hydrosulfitmefslösung, von der selbst wieder 26.6 ccm einer Menge von 25 ccm der $CuSO_4$-Lösung entsprachen.

Das Präparat verlor während der Dauer der Messungen und mehrere Wochen darüber nichts an Gehalt.

Präparat II: Gehalt 97.5 %.

0.934 g dieses Präparates brauchten zur Oxydation 25 ccm $CuSO_4$ weniger 2.5 ccm einer Hydrosulfitlösung, von der 27.4 ccm einer Menge von 25 ccm $CuSO_4$-Lösung entsprachen.

10 Tage nach dieser Analyse zeigte das Präparat nur mehr einen Gehalt von 94.1 %. Es war nur während der ersten 4 Tage dieser Zerfallsperiode in Verwendung. Der dadurch verursachte Fehler der Gefrierpunktsmessung dürfte nur gering sein, sei es, dafs Zerfall des Hydrosulfits nach der Gleichung $2Na_2S_2O_4 = Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5$ oder Oxydation nach $Na_2S_2O_4 + O = Na_2S_2O_5$ eingetreten ist.

Die Angabe des Reinheitsgrades des ausgekochten Wassers ist bei diesen Versuchen nicht nötig, da stets konzentriertere Hydrosulfitlösungen verwendet wurden, bei denen etwaige Fehler durch Oxydation noch im Wasser vorhandenen Sauerstoffs nicht ins Gewicht fallen. Verwendet wurden stets **150 ccm** ausgekochten Wassers.

Versuchsresultate.

Die Versuchsresultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

(Siehe Tabelle 2, S. 119.)

In der letzten Kolumne der Tabelle stehen die infolge Eisausscheidung korrigierten Konzentrationen der angewendeten Lösungen. Da die Schmelzwärme des Eises 80 Kalorien beträgt und die spezifische Wärme der Lösungen nahe gleich 1 ist, so konzentriert 1° Unterkühlung die Lösung um 1.25 %[1]. Die Grade Unterkühlung wurden daher mit 1.25 und dem hundertsten Teil der angewendeten Hydrosulfitmenge multipliziert und als Korrektur zu der Hydrosulfit-

[1] W. A. Roth, Physik.-chem. Übungen, Hamburg u. Leipzig, L. Voss 1907.

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Präparat	g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt ° C Genauigkeit ±0.01°	Tiefste Temp. vor Aufhebung der Unterkühlg. in ° C	Größe der Unterkühlg. in ° C	Infolge Eisausscheidung korr. Menge $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O in g
1	II	0.00	0	—	—	—
2	II	1.00	−0.28	−4.39	4.11	1.05
3	II	2.00	−0.56	−4.67	4.11	2.10
4	II	3.00	−0.84	−5.92	5.08	3.19
5	II	4.00	−1.10	nicht beob.	nicht beob.	—
6	II	5.00	−1.30	−1.92	0.62	5.04
7	II	6.00	−1.56	−5.62	4.06	6.31
8	II	7.00	−1.76	−1.92	0.16	7.01
9	II	9.00	−2.21	−4.22	2.01	9.23
10	II	11.00	−2.66	−4.32	1.66	11.23
11	II	13.00	−3.15	−5.22	2.07	13.34
12	II	15.00	−3.63	−5.91	2.28	15.43
13	II	17.00	−4.17	−7.33	3.16	17.67
14	II	19.00	−4.48	−5.62	1.14	19.27
15	I	19.00	−4.58	—	—	19.00[1]

menge von Kolumne 3 hinzugezählt. Bei Versuch 5 wurde aus Versehen die Unterkühlung nicht beobachtet. — Trägt man die gewonnenen Zahlen in ein Koordinatensystem ein (Ordinaten Gramm $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O, Abszissen: Grad Celsius), so sieht man (Fig. 5), daſs die Werte von Versuch 1—6 eine fast genau gerade Linie bilden. Die Versuchswerte 7—14 liegen ihrerseits wieder auf einer anderen geraden Linie, die gegen die erste leicht nach oben geneigt ist. Die Deutung dieser geringen Krümmung (Dissoziationsgrad u. s. f.) siehe weiter unten. Versuch 15 ist mit einem frischen Präparat, wie bereits oben erwähnt, angestellt. Er weicht von Versuch 14 nur um geringes ab. Bei der Gefriertemperatur dieses Versuches −4,58° ist neben Eis noch eine Abscheidung von Hydrosulfithydrat $Na_2S_2O_4.2H_2O$ in reichlichem Maſse vorhanden. Die Gefriertemperatur der Lösung, die 19.00 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O enthielt, blieb trotz des kälteren Aufsenbades während der ganzen Zeit der Beobachtung (1 Stunde) konstant. Diese Lösung erstarrt also wie ein einheitlicher Körper; sie stellt die kryohydratische Lösung vor. Bei −4.58° schneidet somit die Löslichkeitskurve des Hydrats die Gefrierkurve der verdünnten wässerigen Hydrosulfit-

[1] Kryohydrat.

lösungen. Durch das Auftreten einer neuen festen Phase, des Hydrats, ist die letzte verfügbare Freiheit vergeben, Druck, Temperatur und Konzentration der kryohydratischen Lösung sind eindeutig festgelegt.

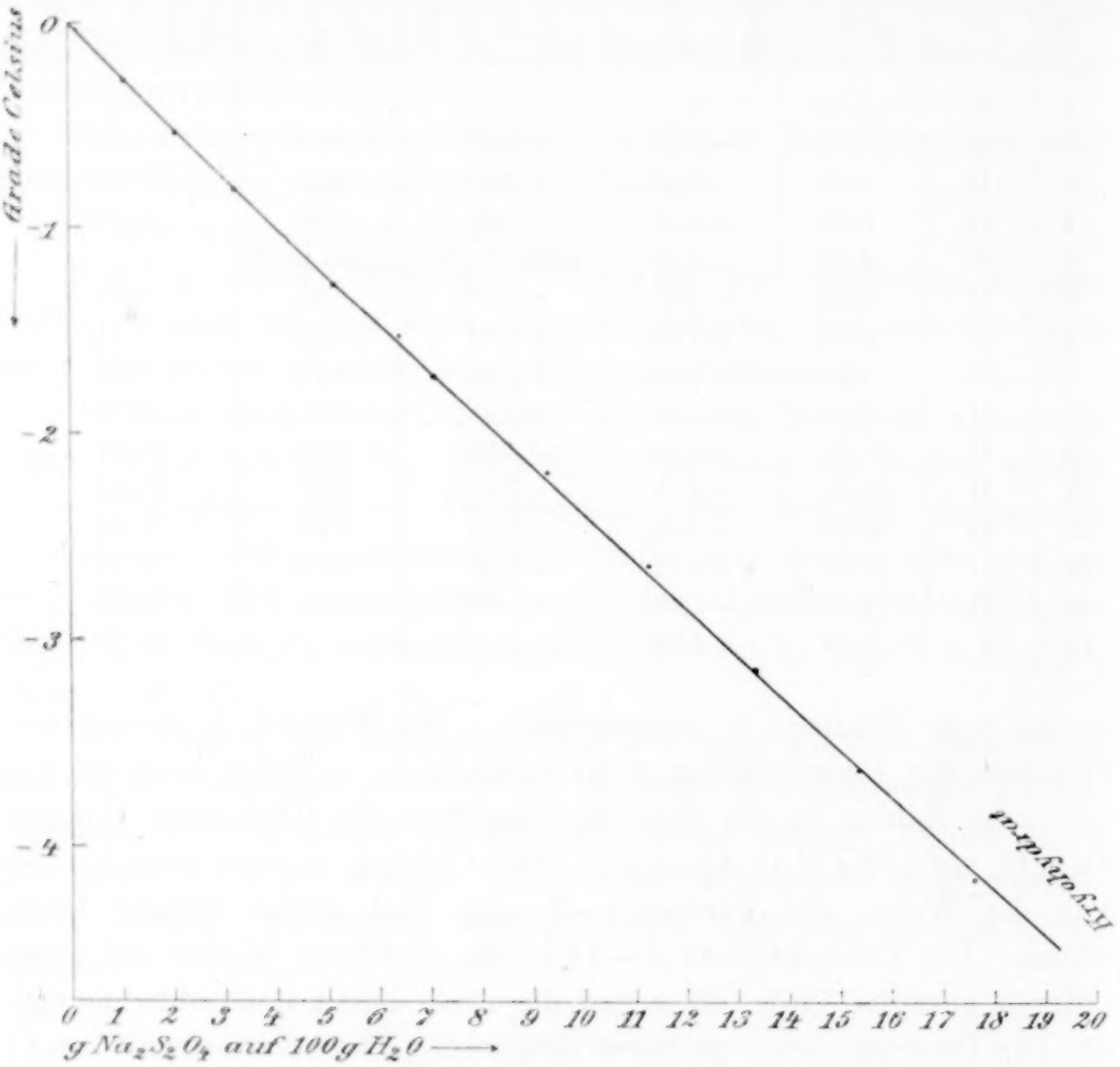


Fig. 5.

Gefrierkurve von wässerigen Hydrosulfitlösungen.

Für die Gefrierpunkte ganz verdünnter Hydrosulfitlösungen liegen bereits einige Messungen von J. Meyer[1] vor. Durch Umrechnung der Zahlen J. Meyers auf 100 g H_2O ergibt sich folgende Tabelle.

(S. Tabelle 3, S. 121.)

In der Kolumne 3 stehen die Gefrierpunktswerte, die für obige Hydrosulfitkonzentrationen unter Zugrundelegung geradlinigen Verlaufs der Gefrierkurve und des von mir gefundenen Wertes

[1] Habilitationsschrift, Breslau 1903, S. 25; *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 47.

Tabelle 3.

g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O	Gefrierpunkt in ° C beob. Genauigkeit ±0.001	Gefrierpunkt berechnet in ° C	Differenz
0.394	0.107	0.105	+0.002
0.528	0.145	0.141	+0.004
0.780	0.201	0.208	−0.007

0.267° ± 0.010 für 1.000 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O berechnet wurden. Wie die Differenzen in der letzten Kolumne zeigen, stimmen die genaueren Werte von J. Meyer mit den meinigen innerhalb der von mir angestrebten Fehlergrenze ± 0.01° überein.

Aus den Gefrierpunktsmessungen kann man nun auf die Molekularformel des Hydrosulfits schliefsen. Indem ich wegen genauerer Details auf meine Monographie verweise, erwähne ich als die wichtigsten Beweise für die Richtigkeit der Formel $Na_2S_2O_4$ oder eines äquivalenten Teiles resp. Multiplums davon einerseits den von Bernthsen[1] an wässerigen Hydrosulfitlösungen erbrachten Nachweis der Oxydationsstufe S_2O_3, sowie des Verhältnisses Na : S = 1 : 1 im Hydrosulfitmolekül und andererseits die direkte Synthese des wasserfreien Salzes durch Moissan[2] aus Alkalihydrür und SO_2 mit der Messung des aus den Hydrüren frei werdenden Wasserstoffs. Die direkten Analysen des festen Hydrosulfithydrats[3] oder des festen entwässerten Salzes[4] auf Schwefel und Natrium lassen nur schwer zwischen den beiden Formeln entscheiden, da auf 100 Teile:

$Na_2S_2O_4$ S 36.73 Teile, Na 26.44 Teile
$2NaHSO_2$ S 36.36 Teile, Na 26.14 Teile

kommen, oder mit anderen Worten sich beide Formeln nur durch das leichte Wasserstoffmolekül unterscheiden.

Eine Entscheidung zwischen den Formeln $NaSO_2$ oder $Na_2S_2O_4$ resp. einem höheren Multiplum gibt die chemische Analyse nicht, wohl aber die physikalische Chemie. Eine solche Entscheidung für die Molekularformel des Hydrosulfits ergibt sich einerseits aus seiner von mir[5] gemessenen Leitfähigkeit und andererseits aus der Ge-

[1] *Lieb. Ann.* **268** (1881), 150.
[2] *Compt. rend.* **135** (1902), 647—654.
[3] Bernthsen und Bazlen, *Ber.* **33** (1900), 129.
[4] Bazlen, *Ber.* **38** (1905), 1062.
[5] *Zeitschr. phys. Chem.* l. c.

frierpunktserniedrigung. Ostwald[1] zeigte, dafs bei gleichem Fortschreiten in der Verdünnung äquivalenter Natriumsalzlösungen die Zunahme der äquivalenten Leitfähigkeiten annähernd proportional der Wertigkeit des Anions ist. Nach dieser an vielen Salzen geprüften Regel ergibt die Differenz der äquivalenten Leitfähigkeit einer $^1/_{32}$-norm. äquivalenten Lösung des Natriumsalzes einer Säure und einer $^1/_{1024}$-norm. Lösung bei 25° C. durch 10 dividiert, die Basizität der Säure. Ich fand nun die Leitfähigkeit von $^1/_{32}$-norm. äquivalenten $Na_2S_2O_4$ bei 25° zu 96 rec. Ohm, die einer $^1/_{1024}$ zu 104 rec. Ohm, die Differenz durch 10 dividiert ergibt den Wert **1.8**. Somit ist die hydroschweflige Säure zweibasisch.

Weiter kann man aus den l. c. von mir mitgeteilten Leitfähigkeitsdaten, sowie aus den von J. Meyer[2] und mir gemessenen Gefrierpunkten von verdünnten Hydrosulfitlösungen die Zahl i der Moleküle berechnen, die durch elektrolytische Dissoziation aus einem einzigen Molekül entstehen. Wenn die hydroschweflige Säure zweibasisch ist, so können aus einem Molekül $Na_2S_2O_4$ in äufserster Verdünnung drei Moleküle entstehen, entsprechend dem Schema:

$$Na_2S_2O_4 \rightleftarrows 2Na^{\cdot} + S_2O_4''.$$

ist sie aber einbasisch, nur zwei nach dem Schema:

$$NaSO_2 \rightleftarrows Na^{\cdot} + SO_2'.$$

Berechnet man nun einerseits aus den Gefrierdaten der verdünntesten Hydrosulfitlösungen sowohl unter Annahme der Formel $Na_2S_2O_4$ die Zahl der aus 1 Molekül entstehenden Moleküle i_1 als auch die Zahl i_2 unter Annahme der Formel $NaSO_2$ $\left(i_2 = \frac{i_1}{2}\right)$, sowie ferner aus den Leitfähigkeitsdaten unter der Annahme der Formel $Na_2S_2O_4$ die Zahl i_3 $\left(i_3 = 1 + 2\,\alpha, \text{wo } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty} \text{ ist}\right)$, unter Annahme der Formel $NaSO_2$ die Zahl i_4 $\left(i_4 = 1 + \alpha, \text{ wo } \alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda\infty} \text{ ist}\right)$, für dieselben Lösungen, an denen die Gefriermessungen angestellt wurden, so erhält man folgende Tabelle:

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **1** (1887), 105; Lehrbuch der allgem. Chem. II, 1, Seite 696.

[2] *Z. anorg. Chem.* **34** (1903), 47; Habilitationsschr., S. 25, Breslau 1903.

Tabelle 4.

m Mole $Na_2S_2O_4$ pro Liter	$Na_2S_2O_4$		$NaSO_2$	
	i_1	i_3	i_2	i_4
0.02265	2.543[1]	2.56	1.272[1]	1.78
0.03035	2.571[1]	2.52	1.286[1]	1.76
0.04483	2.413[1]	2.46	1.207[1]	1.73
0.06036	2.497	2.40	1.249	1.70

Man sieht, dafs erstens die Zahlen i_1 der drei viel näherkommen, als die Zahlen i_2 der 2, sowie weiter, dafs für die Annahme der Formel $Na_2S_2O_4$ Gefrierpunkte und Leitfähigkeiten identische Werte von i geben ($i_1 = i_3$), während für die Annahme der Formel $NaSO_2$ die Werte von i_2 und i_4 stark differieren. Auch auf diesem Wege ergibt sich somit die Formel $Na_2S_2O_4$.

Löslichkeitskurve des Hydrosulfithydrats $Na_2S_2O_4.2H_2O$.

Apparatur und Arbeitsweise.

Zur Bestimmung der Löslichkeit des Hydrosulfithydrats benutzte ich eine Apparatur, wie sie in Fig. 6 skizziert ist. Sie besteht

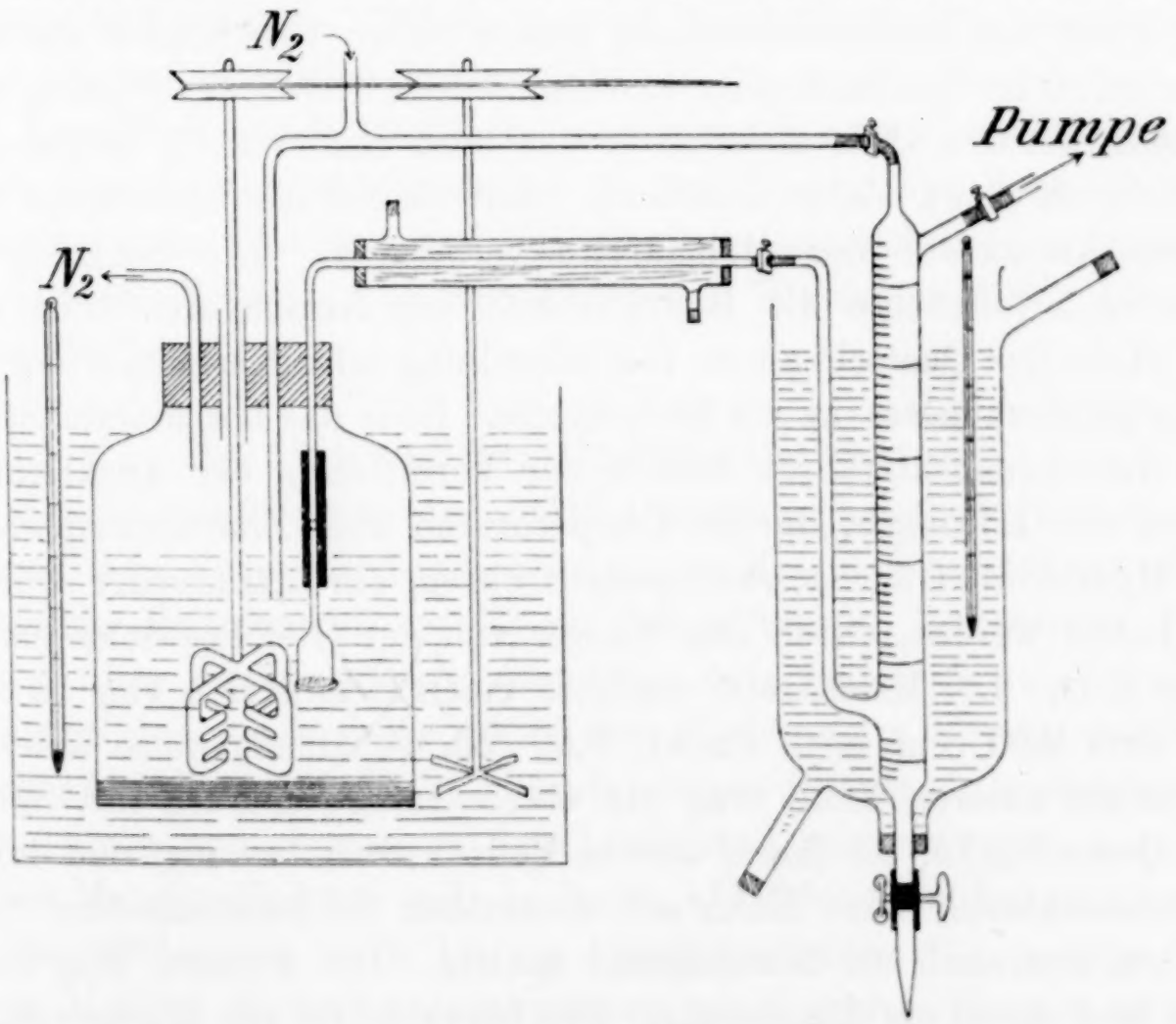


Fig. 6.

[1] Nach J. Meyer.

im wesentlichen aus einer Standflasche mit Rührer, einer Nutschvorrichtung und einer kleinen Meſsbürette. Die starkwandige Standflasche hatte einen äuſseren Körperdurchmesser von 9 cm, und einen Halsdurchmesser von 8 cm und war ca. 20 cm hoch. Der Halsdurchmesser muſs fast so weit sein, als der Körperdurchmesser, weil ein Rührer mit einem Aktionsbereich, der fast gleich dem Flaschenvolum ist, eingeführt werden muſs. Nur ein solcher arbeitet das filzige Hydrat gut durch und bewirkt die Gleichgewichtseinstellung mit der Lösung. Auf den Flaschenhals passen verschiedene Stopfen mit verschiedener Einrichtung, so daſs man in derselben Flasche das Hydrat herstellen und auch die Löslichkeitsbestimmung ausführen kann. Man hat dann nur nötig, bei Übergang von der einen Operation zur anderen die Stopfen zu vertauschen, was schnell ohne Luftzutritt geschehen kann. Der Gummistopfen für die Löslichkeitsbestimmung trägt Löcher, für ein Gaseinleitungs- und -ableitungsrohr, weiter für ein Wassereinfüllrohr, für eine Rührerführung und endlich für ein Absaugerohr der Nutschvorrichtung. Der Rührer ist der bereits bei der Darstellung des reinen Hydrosulfitpräparates verwendete Quirlrührer. Die Absaugevorrichtung war die gleiche, wie sie schon S. 111 u. 112 beschrieben wurde. Die kelchförmige untere Erweiterung der Nutschvorrichtung konnte durch Verschieben des Ansatzrohres im Gummistopfen in verschiedene Tiefen der Flasche eingestellt werden. Das Ansatzrohr war oben rechtwinklig umgebogen und durch einen Vakuumschlauch samt Schraubenquetschhahn mit einem Ansatzrohr der Meſsbürette verbunden. Die Schlauchverbindung ermöglichte die Beweglichkeit der Nutschvorrichtung und mit Hilfe des Quetschhahnes die Abstellung oder Herbeiführung des Flüssigkeitszuflusses in die Meſsbürette. Über das horizontale Stück des Nutschenansatzrohres konnte zur Vermeidung der Auskristallisation von Lösungen, die bei Temperaturen über Zimmertemperatur mit Hydrat ins Gleichgewicht gestellt waren, ein Liebigscher Kühler geschoben werden, durch den Wasser von der Gleichgewichtstemperatur floſs. Die Meſsbürette umfaſste einen Meſsbereich von 10 ccm und lieſs 0.05 ccm noch direkt, 0.02 ccm schätzungsweise ablesen. An ihrem unteren Ende trug sie einen Gummischlauch mit Spitze und Quetschhahn, an ihrem oberen Ende war sie verengt und durch Vakuumschlauch samt Hahn mit demselben Stickstoffreservoir verbunden, das auch die Standflasche speiste. Die Bürette trug auch oben und unten ein Ansatzrohr. Das obere führte zur Wasserstrahlpumpe, das untere war parallel der Bürette nach oben gebogen und

mit dem früher erwähnten Ansatzrohr der Nutschvorrichtung verbunden. Über den ganzen Meſsbereich der Bürette reichte ein weites Glasrohr mit Einfluſs- und Ausfluſsansatz, das mit Hilfe eines Gummistopfens an der Bürette befestigt war. Es diente durch Füllung mit entsprechend temperiertem Wasser als Temperaturbad, um auch in der Meſsbürette ein Auskristallisieren der Lösung zu verhindern. — Die Standflasche selbst befand sich in einem Wärmereservoir, das mit Thermometer und Rührer versehen war und auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden konnte.

Befand sich das Hydrat unter Stickstoff in der Flasche, so gestaltete sich die Ausführung der Löslichkeitsbestimmung folgendermaſsen. Nach längerem Rühren des Hydrats mit einer beliebigen Menge Wasser, die aber nur so groſs sein durfte, daſs noch reichlich Bodenkörper vorhanden war, und Einstellung des Temperatur- und Lösungsgleichgewichtes wurde in die mit Stickstoff gefüllte Meſsbürette mittels der Strahlpumpe eine Portion hinübergesaugt und von dieser 10 ccm unter Innehaltung aller auf S. 99 beschriebenen Vorsichtsmaſsregeln in überschüssige $CuSO_4$-Lösung laufen gelassen, die dann mit eingestellter Hydrosulfitlösung zurücktitriert wurde. Auſserdem wurden andere 10 ccm Lösung in ein Wägegläschen laufen gelassen und gewogen. Zersetzung und Oxydation des Hydrosulfits bei dieser Operation spielen keine Rolle, da die in der kurzen Zeit bis zum Verschluſs des Wägegläschens eintretenden Gewichtsänderungen neben dem Gewicht der gesamten 10 ccm Lösung unbedeutend sind. Vermöge dieser Wägung und der Analyse läſst sich berechnen, wieviel Gramm $Na_2S_2O_4$ und wieviel Gramm Wasser in 100 g Lösung vorhanden sind.

Herstellung des Hydrosulfithydrats.

Die einwandfreieste und beste Darstellungsmethode von reinem Hydrat, das auſserordentlich zersetzlich ist und dünne glasglänzende Prismen bis zu 1.5 cm Länge bildet, in kleineren Kristallen aber seidig glänzt, wäre die, daſs man sich konzentrierte Lösungen des wasserfreien 100%igen Hydrosulfits herstellt und nun durch Abkühlen auf tiefe Temperatur reines Hydrat auskristallisieren läſst. Doch bedarf man zu den Löslichkeitsbestimmungen ziemlich groſser Mengen Hydrats und, da durch Abkühlung von konzentrierten Hydrosulfitlösungen auch bis zur kryohydratischen Temperatur nur kleine Mengen Hydrat herauskommen, auch groſser Mengen wasserfreien 100%igen Präparates. Da die Herstellung der letzteren mit

meinen kleinen Apparaten eine mühsame ist und ich diesen Teil meiner Untersuchung am Schlusse meiner Arbeit ausführte, wo mir leider keine Zeit zur genaueren Untersuchung mehr blieb, so mufste ich ein kürzeres Verfahren einschlagen, das mir gestattete, die Löslichkeitsverhältnisse des Hydrosulfits wenigstens in grofsen Zügen zu übersehen. — Geht man von einem teilweise zersetzten Präparat aus, in meinem Falle von einem 90%igen, und kühlt eine konzentrierte Lösung desselben unter 0° ab, so fallen neben dem Hydrat auch Verunreinigungen aus, wie folgender Versuch zeigt:

270 g $Na_2S_2O_4$ (90%) wurden in 700 ccm 35° heifsen Wassers unter Stickstoff gelöst, in einer Kältemischung (ca. −5°) durch 2 Stunden stehen gelassen, bis ein reichlicher Kristallbrei ausgefallen war, dann wurde der Brei sorgfältigst abgenutscht, so dafs nun mehr sehr wenig Mutterlauge anhaftete und nun 100 ccm H_2O zugefügt und gerührt, bis sich das Lösungsgleichgewicht herstellte.

10 ccm der Lösung, die 11.657 g wogen, verbrauchten 60 ccm $CuSO_4$-Lösung weniger 21.2 einer Hydrosulfitlösung, von der 22.6 ccm äquivalent waren 15 ccm $CuSO_4$-Lösung. Sie enthielten somit **1.841 g $Na_2S_2O_4$**. Nach Absaugen der Lösung und Hinzufügen von neuen 100 ccm Wasser brauchten nach Einstellung des Gleichgewichtes 10 ccm Lösung, die 11.650 g wogen, 60 ccm $CuSO_4$ minus 14.5 ccm der $Na_2S_2O_4$-Mefslösung, sie enthielten also **2.020 g $Na_2S_2O_4$**. Die Zunahme der Löslichkeit ist wohl nur darauf zurückzuführen, dafs das ausgefallene Hydrat unrein ist, die Verunreinigungen zuerst in Lösung gehen und dabei die Löslichkeit des Hydrats in Wasser herunterdrücken. Ein Teil der Zunahme wird auch auf Rechnung anhaftender Mutterlauge zu setzen sein, die schwer zu entfernen ist. Fällt man aus einer Hydrosulfitlösung, die mit 90%igem $Na_2S_2O_4$ gewonnen wurde, mit 96%igem Alkohol das Hydrat aus, saugt gut ab, wäscht mehrmals mit Alkohol und trocknet das Hydrat im Vakuum bei 35°, so erhält man ebenfalls kein reines Hydrat, was man daran erkennt, dafs bei wiederholtem Übergiefsen mit Wasser und Bestimmung der Löslichkeit in den Fraktionen die gelöste Salzmenge steigt. Die Versuchsdaten führe ich der Kürze wegen nicht an. Fällt man endlich das Hydrat mit Kochsalz aus, so erhält man es, wie ich S. 105 nachgewiesen habe, in reiner Gestalt, indem die Verunreinigungen in der Mutterlauge bleiben, doch ist es dann wieder schwer, das Hydrat von der gesättigten NaCl-Lösung zu trennen, die eine Löslichkeitsdepression hervorruft. Wäscht man nämlich mit zu grofsen Mengen Wasser, so sind die verhältnismäfsig kleinen

Mengen Hydrat, die man aus relativ grofsen Flüssigkeitsvolumina aussalzen kann, bald gänzlich aufgelöst. — Ich verfuhr nun in der Weise, dafs ich das ausgesalzene Hydrat mit Wasser versetzte, die Löslichkeit bestimmte, absaugte, mit neuem Wasser versetzte, wieder die Löslichkeit bestimmte und so fortfuhr, bis kein Hydrat mehr vorhanden war. Aus der Änderung der Löslichkeit in den verschiedenen Fraktionen kann man mit genügender Sicherheit auf die Löslichkeit des reinen Hydrats schliefsen.

Versuchsresultat bei 20° Celsius.

185 g $Na_2S_2O_4$ (90%) wurden in 700 ccm H_2O gelöst, mit 185 g NaCl ausgesalzen, der Hydratbrei sorgfältig abgenutscht und 100 ccm H_2O zugefügt. Dies ist die Fraktion 0. Nach der Bestimmung der Löslichkeit wurde wieder sorgfältig abgenutscht, 100 ccm H_2O aufgegossen und so Fraktion 1 erhalten, die Löslichkeit bestimmt und so fortgefahren. Es wurden stets 10 ccm Lösung, die im Mittel 11.65 g wogen, zur Analyse verwendet.

Tabelle 5.

Nr. der Fraktion	Verbrauchte Menge $CuSO_4$ in ccm	In 10 ccm gesättigt. Lösg. enthalt. Menge $Na_2S_2O_4$ in g, beobachtet		In 10 ccm enthaltende Menge $Na_2S_2O_4$ in g berechnet
0	23.2	0.93		0.93
1	32.9	1.32	0.39	1.34
2	40.5	1.62	0.30	1.61
3	44.9	1.80	0.12	1.78
4	47.7	1.91	0.11	1.89
5	—	—		1.96
6	—	—		2.01
7	—	—		2.04
8	—	—		2.06
9	—	—		2.07
10	—	—		2.08
	—	—		2.10
	—	—		0.1

Trägt man die Logarithmen der Differenzen der Zahlen von Kolumne 3 in ein Koordinatensystem ein, mit den in der ersten Kolumne stehenden Zahlen als Abszisse (s. Kurve Fig. 7), so erhält man nahezu eine gerade Linie. Da die Zahlen in der Weise gewonnen wurden, dafs jede Fraktion nach der Löslichkeitsbestimmung möglichst sorgfältig abgesaugt wurde, dann genau 100 ccm

Wasser aufgegossen wurden und sorgfältig so fort, so darf man annehmen, dafs die Logarithmen der Differenzen auch weiterhin den Fraktionszahlen proportional sein werden. Unter Zugrundelegung der Zahl 0.19 (Fig. 7) für die Änderung der logarithmischen Differenz beim Sprung von einer Fraktion zur anderen sind die Zahlen der letzten Kolumne berechnet und in die Kurve Fig. 8 eingetragen. Als Grenzwert extrapoliert sich ein Wert **2.1 ± 0.1 g**. Diese Menge $Na_2S_2O_4$ bezieht sich auf 9.65 g $H_2O = (11.7 - 2.1)$. Auf 100 g H_2O kommen demnach bei 20° C 21.8 g $Na_2S_2O_4$ oder rund **22 g $Na_2S_2O_4$** (Fehler ± 5%).

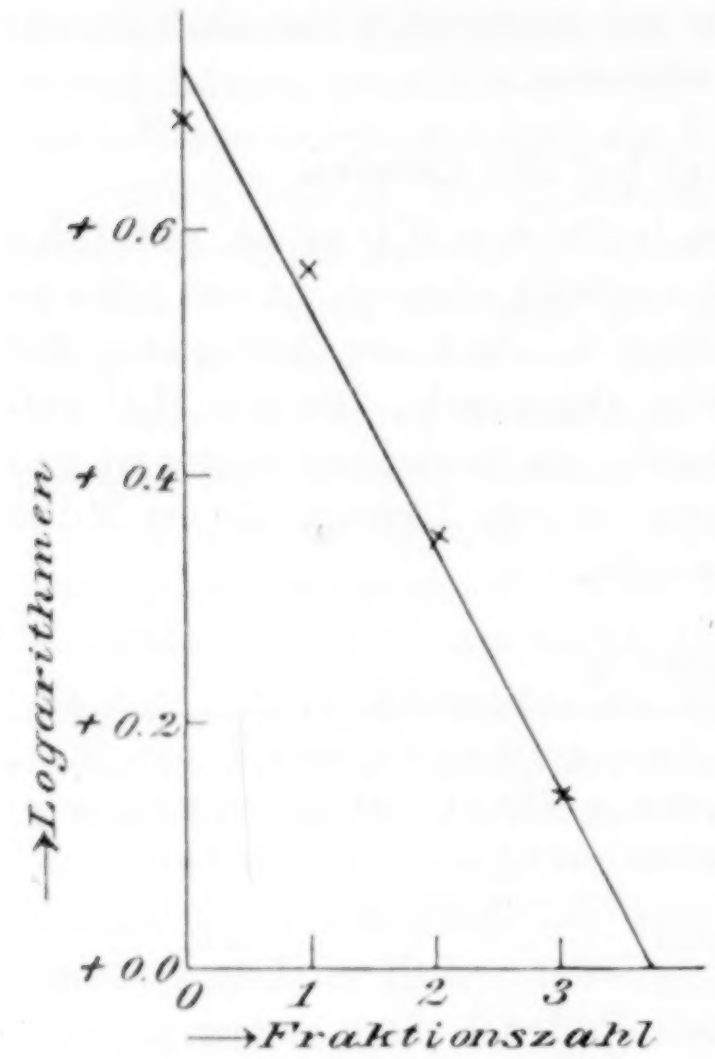


Fig. 7.

Temperaturkoeffizient der Löslichkeit des Hydrats.

Um ein angenähertes Bild von der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit zu bekommen, wurde Fraktion 4 des obigen Versuches bei Gegenwart des Bodenkörpers auf 10° C abgekühlt, desgleichen eine in ähnlicher Weise wie Fraktion 4 erhaltene 4′ von demselben Hydrosulfitgehalt auf 10° C und 1° C. Das Resultat war folgendes:

Tabelle 6.

11.6 g Lösung		
von Fraktion 4 verbrauchten bei:	von Fraktion 4′	im Mittel:
20° 47.7 ccm $CuSO_4$ = 1.91 g $Na_2S_2O_4$	47.5 ccm $CuSO_4$ = 1.91 g $Na_2S_2O_4$	1.91
10° 43.6 ccm $CuSO_4$ = 1.75 g $Na_2S_2O_4$	40.1 ccm $CuSO_4$ = 1.61 g $Na_2S_2O_4$	1.67
1° —	24.9 ccm $CuSO_4$ = 1.49 g	1.49

Trägt man die Mittelwerte als Ordinate auf, die Temperaturen als Abszisse, so bekommt man eine gerade Linie. Man kann von dem Temperaturkoeffizienten von Fraktion 4 und 4′, die sich nur um etwa 10% im Hydrosulfitgehalt von der reinen Lösung unterscheiden, ausgehend schliefsen, dafs auch die Temperatur-Löslichkeitskurve

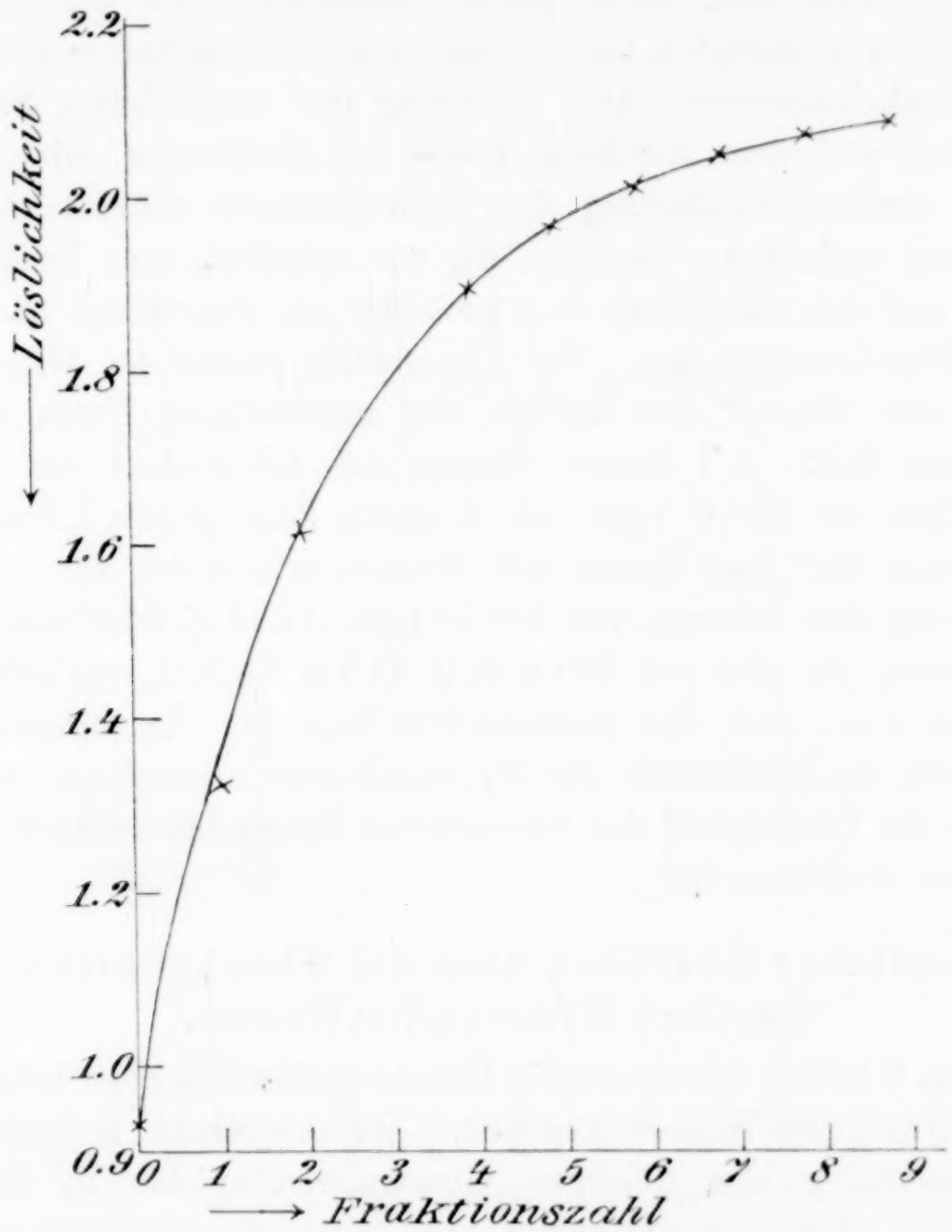


Fig. 8.

des reinen Hydrats zwischen 20° C nnd −4.6° C (der Kryohydrattemperatur) im grofsen und ganzen geradlinig sein dürfte.

Aus dem Ansteigen der Löslichkeit mit der Temperatur folgt nach dem Le Chatelierschen Prinzip, dafs die Lösungswärme des Hydrosulfits eine negative ist, d. h. also, dafs Wärme bei der Auflösung des Salzes absorbiert wird. Von einer quantitativen Berechnung der Lösungswärme des Hydrats in seiner gesättigten Lösung

nach Van't Hoff[1] sei wegen verschiedener Komplikationen (Dissoziationsgrad, Hydratation u. s. f.) abgesehen.

Löslichkeit des wasserfreien Salzes.

Die Löslichkeit des wasserfreien pulvrigen oder sandigen Salzes $Na_2S_2O_4$ in Wasser bei Temperaturen in der Nähe der Zimmertemperatur läfst sich nicht genau bestimmen, da bei der Herstellung einer gesättigten Lösung des wasserfreien Salzes allmählich Hydrat auskristallisiert. Der Übergang des wasserfreien Salzes in das Hydrat auf dem direkten Wege bei Berührung mit Wasser, also die direkte Anlagerung des Hydratwassers scheint nur sehr langsam zu verlaufen. Dagegen ist, wie erwähnt, eine Lösung, die in bezug auf das wasserfreie Salz gesättigt ist, übersättigt an Hydrat und scheidet letzteres aus. Bei Zimmertemperatur ist also in Berührung mit Wasser das Hydrat die beständigere Form als das anhydrische Salz. Als untere Grenze der Löslichkeit des wasserfreien Salzes bei 20° C kann ich folgende Zahl geben. Beim Verrühren eines 93%igen Salzes mit Wasser erhielt ich vor Ausfallen des Hydrates eine Lösung, von der 10 ccm (11.75 g) 56.8 ccm $CuSO_4$ verbrauchten, die also auf 100 g H_2O **24.1 g** $Na_2S_2O_4$ enthielt. Bedenkt man nun, dafs das angewendete Salz 7% Verunreinigungen enthielt, die die Löslichkeit des Hydrosulfits herabdrückten, so sieht man, dafs die Löslichkeit des wasserfreien Salzes beträchtlich gröfser als die des Hydrates ist.

Schematischer Überblick über die Gleichgewichte des Systems Hydrosulfit-Wasser.

In Fig. 9 ist ein schematischer Überblick über das eben behandelte System Hydrosulfit-Wasser gegeben. Die Abszissen bedeuten die Zusammensetzung der flüssigen Gleichgewichtsphase in Molekülprozenten, die Ordinaten die entsprechende Gleichgewichtstemperatur. In ihr ist *A B* die Gefrierkurve von 0° und 0 Mol.-% $Na_2S_2O_4$ bis −4.58° und 1.93 Mol.-% $Na_2S_2O_4$. Bei Temperaturen unterhalb der Linie *A B* und bei Lösungen zwischen 0 und 1.93 Mol-% $Na_2S_2O_4$ mufs Eisabscheidung eintreten. Die Linie *B C* ist die Löslichkeitslinie des Hydrats. Der experimentell bestimmte Punkt *E* liegt bei 20° C und 2.23 Mol.-% $Na_2S_2O_4$. Die Löslichkeitslinie des Hydrats schneidet bei −4.58° und 1.93 Mol.-% die Gefrierkurve.

[1] *Arch. neerland* **20** (1885), 239–302; *Rec Trav. Chim. Pays-Bas* **4** (1885), 424; *K. Sr. Vetensk*, Ak. Handb. Bandet **21** (1886), Nr. 17.

Hier liegt das Kryohydrat. Erst von dieser Temperatur ab nach tieferen Temperaturen zu, können Eis und Hydrat nebeneinander existieren. Geht man bei Lösungen von 1.93 Mol.-% bis ca. 2.8 Mol-% $Na_2S_2O_4$ (geradlinigen Verlauf der Löslichkeitskurve vorausgesetzt) mit der Temperatur unter die Linie *B C*, so findet Abscheidung von Hydrat statt. Bei **52°** und ganz schätzungsweise 2.8 Mol.% $Na_2S_2O_4$

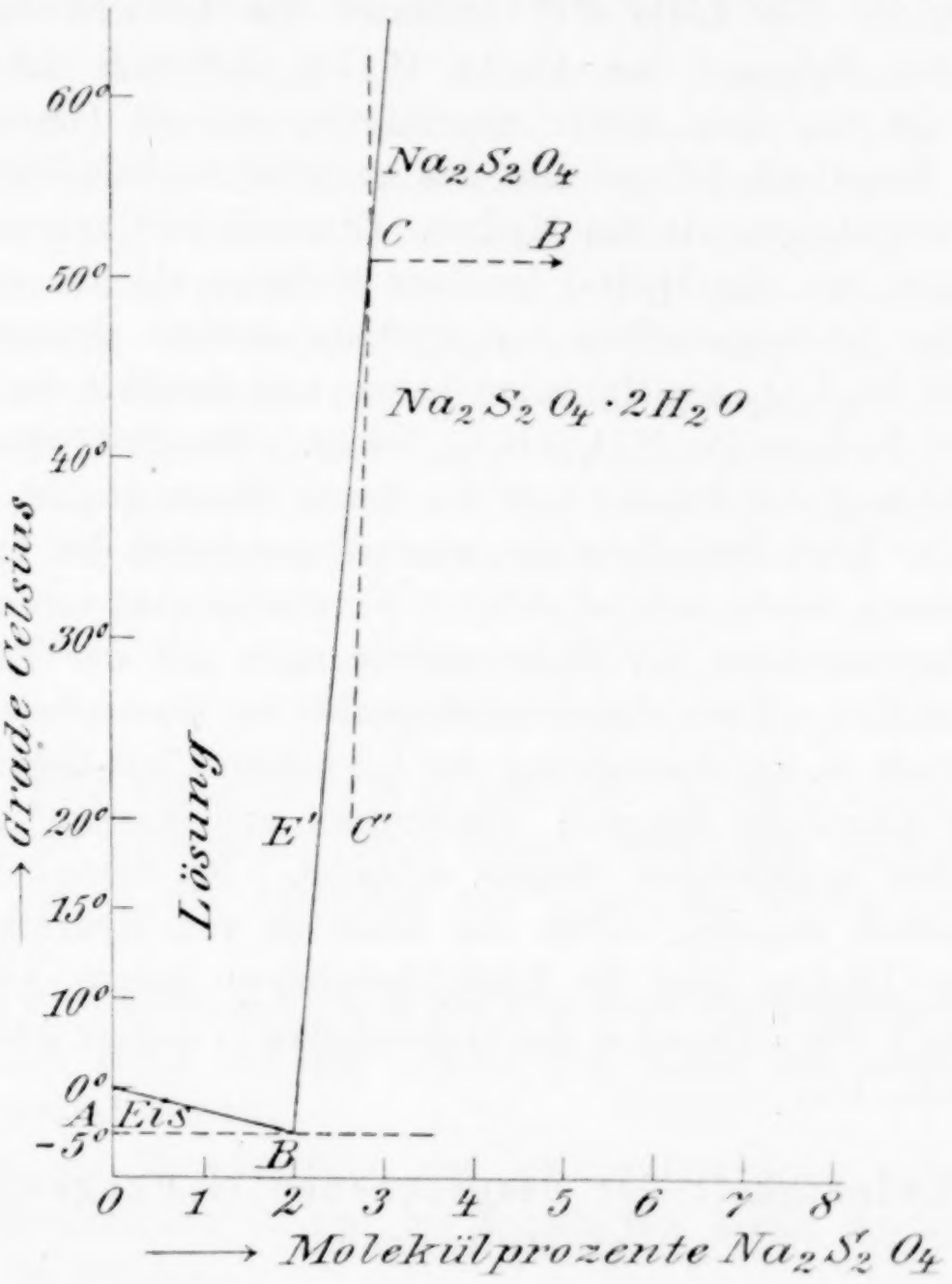


Fig. 9.

(wahrscheinlich biegt die Löslichkeitskurve des Hydrats bei höheren Temperaturen stark nach rechts) liegt der Umwandlungspunkt von Hydrat in wasserfreies Salz.[1] Unterhalb 52° (Linie *C D*) ist bei Gegenwart von Wasser nur Hydrat beständig, oberhalb nur an-

[1] Siehe Bazlen, *Ber.* **38** (1905), 1061, der die Temperatur des Umwandlungspunktes zu 52° unter höherprozentigem Alkohol bestimmte. Der Umwandlungspunkt dürfte von der Natur der Lösung (gesättigte NaCl-Lösung, gesättigte $Na_2S_2O_4$-Lösung oder Alkohol) nur wenig abhängen.

hydrisches Salz. Die Verhältnisse liegen analog der Umwandlung von rhombischem Schwefel in monoklinen. Der Umwandlungspunkt bei 52° ist ein vierfacher Punkt. Man hat zwei feste Phasen (Hydrat und wasserfreies Salz), die gesättigte Lösung und den Wasserdampf. Es bleibt nach der Phasenregel also keine Freiheit mehr übrig; Druck, Temperatur und Konzentration der gesättigten Lösung sind festgelegt. — Die Linie CC' bedeutet die Löslichkeitslinie des wasserfreien Salzes. Der Punkt C' bei 20° und 2.63 Mol.-% $Na_2S_2O_4$ ist aus dem früher angeführten unteren Grenzwert geschätzt. Unterhalb 52° ist also das anhydrische Salz löslicher und somit unbeständiger als das Hydrat. Oberhalb 52° kehren sich die Verhältnisse um, das Hydrat ist dann löslicher als das wasserfreie Salz. Die Löslichkeitslinie des Hydrats müfste theoretisch bei 33 % Mol $Na_2S_2O_4$ ein Maximum haben und daselbst der Schmelzpunkt des Hydrats ($Na_2S_2O_4.2H_2O$) liegen. Daselbst wäre die Zusammensetzung der Lösung und der festen Phase gleich. Die Verfolgung der Löslichkeitslinie des wasserfreien Salzes bis zu höheren Temperaturen dürfte mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft sein, da die Zersetzlichkeit der Hydrosulfitlösungen mit der Temperatur stark anwächst. Über den Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes, der eventuell in der Fortsetzung der Löslichkeitslinie liegen könnte, ist nichts genaueres bekannt. Bernthsen und Bazlen[1] geben an, dafs es bei beginnender Rotglut schmilzt. Bis dahin ist es aber wohl gänzlich zersetzt. Über die Existenz von Hydraten in der wässerigen Lösung gibt die Löslichkeitskurve keinen Aufschlufs.[2] Siehe jedoch die Diskussion der Gefrierkurve in meiner Abhandlung, Z. f. ph. Ch., l. c.

Geschwindigkeit der besprochenen Gleichgewichtseinstellungen.

Betreffs der Kristallisationsgeschwindigkeit des Eises aus wässerigen Hydrosulfitlösungen und seiner Lösungsgeschwindigkeit ist nichts besonderes zu bemerken, es treten dieselben Erscheinungen (Unterkühlung) wie bei anderen wässerigen Lösungen ein. Betreffs der Auflösungsgeschwindigkeit des Hydrats läfst sich qualitativ bemerken, dafs es sich aufserordentlich rapide in Wasser löst, während

[1] *Ber.* **33** (1900), 130.

[2] Vgl. E. W. Washburn, Die neueren Forschungen über die Hydrate in Lösung, *Jahrbuch d. Radioaktivität u. Elektronik* **5** (1908), 493—552; **6** (1909), 69—125.

das wasserfreie Salz viel langsamer in Lösung geht. Betreffs der umgekehrten Erscheinung, Auskristallisationsgeschwindigkeit (Übersättigung) von Hydrat und wasserfreiem Salz aus wässeriger Lösung ist oben einiges erwähnt worden.

Energieänderungen im System Hydrosulfit—Wasser.

Von den Änderungen der gebundenen Energie bei Übergang von einem Mol der festen Phase (Eis, Hydrat, wasserfreies Salz) in die Lösung ist nur die Schmelzwärme des Eises, nicht aber die Lösungswärme des Hydrats oder wasserfreien Salzes, die aus den vorliegenden Daten schwer zu berechnen sind, bekannt; ebensowenig die Änderungen der freien Energie bei Übergang von einem Mol fester Phase in Lösungen verschiedener Konzentration und Temperatur. Betreffs der Umwandlungswärme des Hydrats in das anhydrische Salz bemerkt Bazlen,[1] dafs dieselbe negativ ist, also Wärme bei der Entwässerung absorbiert wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein genauer Weg und eine ins Detail ausgearbeitete Apparatur zur Herstellung eines reinen, 100%igen Präparates geschildert, da in der Literatur nur verstreute Winke dafür vorhanden sind.

2. Es wird konstatiert, dafs das Aussalzen der wässerigen Hydrosulfitlösungen rasch erfolgen mufs, weil sonst ein unreines zersetztes Präparat ausfällt.

3. Bei der Entwässerung des Hydrosulfithydrats unter gesättigter Kochsalzlösung ist nur bei Zusatz von Alkali ein 100%iges Präparat zu erzielen.

4. Es werden zu den alten Beweisen für die Molekularformel $Na_2S_2O_4$ weitere neue aus Leitfähigkeits- und Gefrierpunktsmessungen an wässerigen Hydrosulfitlösungen gesellt.

5. Die Gefrierkurve der Hydrosulfitlösungen wird aufgenommen und das Kryohydrat bei -4.58° und 19.00 g $Na_2S_2O_4$ auf 100 g H_2O festgelegt.

6. Die Löslichkeitskurve des Hydrosulfithydrats wurde in ihrem grundsätzlichen Verlauf bestimmt. Es wird ein schematischer Über-

[1] *Ber.* **38** (1905), 1061.

blick über die Gleichgewichte des Systems Hydrosulfit — Wasser gegeben.

Zum Schlufs möchte ich den Herren Professoren Dr. E. Bose (La Plata-Argentinien) und Dr. F. Krüger (Danzig-Langfuhr) für Überlassung von Zeit und Institutsmitteln und meinem Bruder Primaner E. Jellinek für seine opferwillige Unterstützung von Herzen danken.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-chemisches Institut d. Königl. Techn. Hochschule, 30. September 1910.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Januar 1911.

Über Zinkchromate.

Von

Max Gröger.

Mit 2 Figuren im Text.

Schüttelt man Zinkoxyd mit einer zur vollständigen Auflösung nicht hinreichenden Menge Chromsäurelösung, so erhält man im allgemeinen eine saure Lösung und einen basischen Bodenkörper. Mit Hilfe der Phasenregel kann man, wie Cox[1] an einer Reihe von Salzen gezeigt hat, entscheiden, ob letzterer einheitlich oder ein Gemenge ist. Wird nämlich die Temperatur konstant gehalten und das Zinkoxyd mit Chromsäurelösungen steigender Konzentration bis zum Eintreten des Gleichgewichts geschüttelt, so zeigen die Endlösungen so lange konstante Zusammensetzung als der Bodenkörper zwei feste Phasen enthält. Ist hingegen die eine davon durch Chromsäuregehaltaufnahme vollständig in die zweite übergegangen, so steigt der Chromsäuregehalt der Endlösungen so lange, bis im Bodenkörper eine neue chromsäurereichere feste Phase auftritt. Man findet so für jedes einheitliche Salz eine Folge von Lösungen, neben welchen es als Bodenkörper beständig ist und dadurch zugleich die Bedingungen, welche seine Reindarstellung ermöglichen.

In Tabelle 1 sind die Ergebnisse einer Reihe solcher Versuche, die bei einer Temperatur von 25° durchgeführt wurden, angegeben.

Zur Ausführung der Versuche ist folgendes zu bemerken: Gibt man das trockene Zinkoxyd direkt in die Schüttelfläschchen und dann die Chromsäurelösungen hinzu, so wird oft erst nach wochenlangem Schütteln das Gleichgewicht erreicht. Es rührt dies davon her, dafs der Bodenkörper zusammenbackt und die Chromsäurelösung nur langsam eindringen läfst. Deshalb wurde eine Reihe von Zinkoxydproben mit den entsprechenden Chromsäurelösungen in Reibschalen zu einem ganz gleichförmigen Brei sorgfältig verrieben und dieser dann in die Schüttelfläschchen übergeführt. Die Schüttelfläschchen (je nach der Konzentration der Lösungen von 50 bis 500 ccm Rauminhalt) wurden durch gut eingeschliffene Glasstopfen

[1] *Z. anorg. Chem.* **40**, 146 und **50**, 226.

Tabelle 1.

Vers.-Nr.	1 l Lösung enthielt g		1 l Lösung enthielt Molen		Molekularverhältnis CrO_3 : ZnO		Konzentration der Lösung	Feste Phasen im Bodenkörper
	CrO_3	ZnO	CrO_3	ZnO	Lösung	Bodenkörper		
1	0.010	0.013	0.00010	0.00016	0.62	0.031	konstant	2
2	0.010	0.013	0.00010	0.00016	0.62	0.060	„	2
3	0.010	0.013	0.00010	0.00016	0.62	0.145	„	2
4	0.604	0.409	0.00604	0.00503	1.20	0.251	variabel	1
5	2.14	1.16	0.0214	0.0142	1.51	0.250	„	1
6	4.19	2.24	0.0419	0.0275	1.52	0.252	„	1
7	11.4	5.84	0.114	0.0717	1.59	0.286	konstant	2
8	11.5	5.89	0.115	0.0723	1.59	0.302	„	2
9	22.2	10.7	0.222	0.131	1.69	0.335	variabel	1
10	31.4	14.9	0.314	0.183	1.72	0.334	„	1
11	43.1	20.1	0.431	0.247	1.74	0.336	„	1
12	57.5	26.7	0.575	0.328	1.75	0.335	„	1
13	66.5	30.3	0.665	0.372	1.79	0.412	konstant	2
14	66.7	30.4	0.667	0.373	1.79	0.455	„	2
15	70.6	32.2	0.706	0.394	1.79	0.502	variabel	1
16	93.3	41.5	0.933	0.510	1.83	0.506	„	1
17	101	44.9	1.01	0.552	1.83	0.508	„	1
18	151	66.1	1.51	0.812	1.86	0.507	„	1
19	192	83.8	1.92	1.03	1.87	0.581	konstant	2
20	192	83.6	1.92	1.03	1.87	0.620	„	2
21	285	123	2.85	1.51	1.88	0.683	variabel	1
22	392	168	3.92	2.06	1.90	0.680	„	1
23	450	193	4.50	2.34	1.90	0.692	„	1
24	461	196	4.61	2.41	1.91	0.755	konstant	2
25	463	197	4.63	2.42	1.91	0.895	„	2
26	475	202	4.75	2.48	1.92	1.05	variabel	1
27	574	240	5.74	2.94	1.95	1.04	„	1
28	660	274	6.60	3.37	1.96	1.05	„	1
29	769	318	7.69	3.90	1.97	1.06	„	1
30	879	354	8.79	4.35	2.02	1.05	„	1
31	970	389	9.70	4.78	2.03	1.06	„	1

verschlossen, mit Paraffin vergossen, an der Welle des Schüttelthermostaten befestigt und drei Tage lang im Thermostatenwasser von 25° geschüttelt. Nach dem Absetzen der Bodenkörper konnten

die darüberstehenden klaren Lösungen in der Regel nicht abpipettiert werden, ohne den lockeren Bodensatz aufzurühren, sie mufsten deshalb filtriert werden. Bei den Versuchən Nr. 21—31 erfolgte die Filtration wegen der Dickflüssigkeit der Lösungen so langsam, dafs sie im Thermostaten vorgenommen werden mufste, um eine Verschiebung des Gleichgewichts zu vermeiden. Es dienten hierzu Asbestfiltrierröhrchen, wie in Fig. 1 abgebildet, die in einen engen mit Bleischrot beschwerten Fufszylinder eingeschoben waren, der ganz im Thermostatenwasser stand.

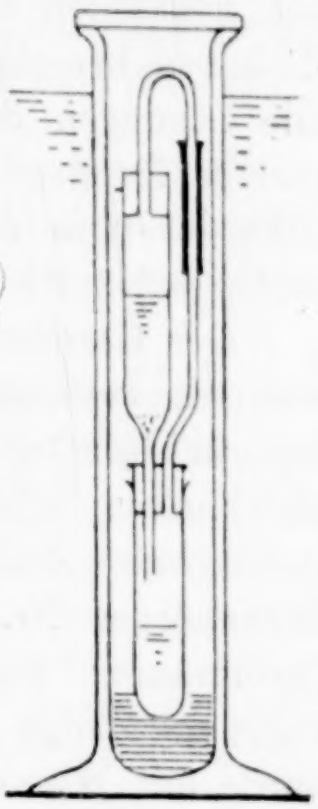


Fig. 1.

Die bei den verdünnteren Lösungen Nr. 1 bis 20 in den Schüttelfläschchen verbliebene Hauptmenge des Bodenkörpers wurde auf gehärtetem Filter gesammelt, rasch abgesaugt und sofort durch Aufstreichen auf Platten von porösem Ton von der anhaftenden Lösung so gut als tunlich befreit. Ebenso wurden die auf den Asbestfiltern verbliebenen Niederschläge behandelt.

Der Chromsäuregehalt der Lösungen wurde jodometrisch bestimmt.[1] Die verdünnteren Lösungen wurden soweit eingedampft, die konzentrierteren mit Wasser soweit verdünnt, bis sie in bezug auf Chromsäure etwa zehntelnormal waren. Zum Abmessen der konzentrierten Lösungen konnten Pipetten, die auf Auslauf geeicht waren, nicht benutzt werden, weil von der dickflüssigen Lösung zuviel von der Glaswand der Pipetten haften blieb. Es mufsten deshalb die Pipetten auf wahren Rauminhalt geeicht und die darin abgemessenen Lösungen mit Wasser ausgespült werden.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Zinkoxyd wurde in Ermangelung eines zuverlässigen Verfahrens zur Trennung von Zinkoxyd und Chromsäure eine indirekte Methode angewandt: Abgemessene Mengen der Lösungen wurden in einer Platinschale mit einer gewogenen Menge reinen alkalifreien frisch ausgeglühten Zinkoxyds im Wasserbade eingedampft. Es blieb dabei im wesentlichen ein stark basisches Zinkchromat als Rückstand. Nur jene Teile der Lösung, welche sich beim Eindampfen an der Schalenwand emporzogen, enthielten ein saures Chromat, welches beim Glühen Chrom-

[1] Seubert und Henke, *Zeitschr. angew. Chem.* **1900**, 1147.

säure verlor. Um diese Verflüchtigung von Chromsäure zu vermeiden, wurde der Eindampfrückstand durch Aufleiten von Ammoniakgas alkalisch gemacht, getrocknet, erst mit kleinem Bunsenflämmchen versichtig erhitzt und dann über der Gebläseflamme heftig geglüht. Aus dem Gewicht des Glührückstandes, der das gesamte Chrom als Cr_2O_3, teils frei, teils an ZnO gebunden enthielt, konnte mit Hilfe des bekannten Chromsäuregehaltes der Lösungen ihr Gehalt an Zinkoxyd berechnet werden. Dabei wurde noch berücksichtigt, dafs alle Lösungen durch das andauernde Schütteln in Glasfläschchen geringe Mengen von Natron aufgenommen hatten. Dieses war im Glührückstand als wasserlösliches Na_2CrO_4 enthalten und konnte leicht jodometrisch bestimmt und in Abzug gebracht werden.

Der Chromsäuregehalt der Bodenkörper wurde ebenfalls jodometrisch bestimmt, ihr Gehalt an Zinkoxyd durch Ermittelung des Glührückstandes. Die stärker basischen Bodenkörper Nr. 1—18 hinterliefsen beim Glühen, ohne dafs sich Chromsäure verflüchtigte, violettgraues Zinkchromit. Beim Glühen der chromsäurereicheren Bodenkörper Nr. 19—31 verdampfte aber ein kleiner Teil der Chromsäure. Diese wurden daher im Platintiegel mit einer gewogenen Menge ausgeglühten Zinkoxyds gemischt, die Mischung wurde mit Wasser befeuchtet, im Wasserbade getrocknet und dann erst über der Gebläseflamme bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Natriumchromat war in diesen Glührückständen nur in minimalen Spuren enthalten.

Berücksichtigt man, dafs es nicht möglich war die Bodenkörper völlig frei von anhaftender Mutterlauge zu erhalten, weil sie, ohne Zersetzung zu erleiden, mit Wasser nicht ausgewaschen werden konnten, so läfst sich aus Tabelle 1 entnehmen, dafs in den untersuchten Bodenkörpern fünf verschiedene Salzindividuen anzunehmen sind, welche Chromsäure und Zinkoxyd in den Molekularverhältnissen $^1/_4$, $^1/_3$, $^1/_2$, $^2/_3$ und 1 enthalten.

Behufs näherer Untersuchung wurden etwas gröfsere Mengen davon hergestellt. Von der Annahme ausgehend, dafs in den darzustellenden Bodenkörpern 2 g ZnO in Form des entsprechenden Chromats neben einem beliebig grofs gewählten Volumen der Gleichgewichtslösung verbleiben, berechnet sich aus Tabelle 1 leicht das anzuwendende Mengenverhältnis zwischen Zinkoxyd und Chromsäurelösung. Der Berechnung wurden die Gleichgewichtslösungen mittlerer Konzentration Nr. 5, 10, 16, 22 und 28 zugrunde gelegt:

	Volum ccm	g ZnO in der Lösung	g ZnO i. Boden-körper	g ZnO ins-gesamt	g CrO_3 in der Lösung	g CrO_3 i. Boden-körper	g CrO_3 ins-gesamt	Boden-körper
a	100	0.116	2	2.116	0.214	0.614	0.828	$ZnO.^1/_4 CrO_3$
b	50	0.745	2	2.745	1.570	0.819	2.389	$ZnO.^1/_3 CrO_3$
c	25	1.037	2	3.037	2.332	1.229	3.561	$ZnO.^1/_2 CrO_3$
d	10	1.680	2	3.680	3.920	1.639	5.559	$ZnO.^2/_3 CrO_3$
e	10	2.740	2	4.740	6.600	2.456	9.056	$ZnO.CrO_3$

Die Bodenkörper wurden wieder in der oben beschriebenen Art aus den Gleichgewichtslösungen isoliert. Die Analyse der über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparate ergab:

	Prozente ZnO	Prozente CrO_3	Prozente H_2O (a. d. Diff.)	Molekularverhältnis ZnO	: CrO_3	: H_2O
a	67.70	20.17	12.13	1	0.242	0.809
b	63.96	25.51	10.53	1	0.325	0.744
c	54.32	35.69	9.99	1	0.535	0.831
d	50.76	42.64	6.60	1	0.684	0.587
e	40.07	50.41	9.52	1	1.024	1.075

Es enthielten somit alle chemisch gebundenes Wasser, ihre Zusammensetzung wird durch die Formeln

a) $4ZnO.CrO_3.3H_2O$
b) $3ZnO.CrO_3.2H_2O$
c) $4ZnO.2CrO_3.3H_2O$
d) $3ZnO.2CrO_3.H_2O$
e) $ZnO.CrO_3.H_2O$

sehr annähernd ausgedrückt.

Das erste und zweite Salz erscheint nach dem Trocknen lebhaft, das dritte matt- und das vierte und fünfte bräunlichgelb gefärbt.

Bei mikroskopischer Untersuchung unmittelbar aus den Gleichgewichtslösungen entnommener Proben der Bodenkörper zeigte sich, dafs das Viertel- und Drittelchromat aus rundlichen durchsichtigen hellgelben Körnchen, das Halbchromat aus trüben kugeligen Kristalliten, das Monochromat aus Kriställchen bestand. Das Zweidrittelchromat hingegen war anscheinend kolloid. Eben darum war die Abtrennung der Mutterlauge von diesem Bodenkörper unvoll-

ständiger und deshalb auch seine Zusammensetzung nicht mit der gleichen Sicherheit festzustellen als die der übrigen.

Bei Vorversuchen, die zur Ermittelung der für die Erreichung des Gleichgewichtszustandes erforderlichen Zeitdauer des Schüttelns angestellt wurden, wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, dafs verdünntere Chromsäurelösungen, mit Zinkoxyd kurze Zeit geschüttelt, mehr davon gelöst enthielten als nach Einstellung des Gleichgewichtes. Dies deutet darauf hin, dafs Zinkchromat übersättigte Lösungen zu bilden imstande ist. Aus solchen Lösungen scheiden sich allmählich basische Zinkchromate in mikroskopisch kleinen Kriställchen aus. So wurde z. B. Zinkviertelchromat in folgender Art erhalten: Eine Aufschlämmung von 4 g Zinkoxyd in 500 ccm Wasser wurde mit einer Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 500 ccm Wasser vermischt, 5 Minuten heftig geschüttelt und darauf sofort durch ein befeuchtetes Faltenfilter filtriert. Das Filtrat blieb stundenlang klar, dann aber begann die Ausscheidung eines sehr zarten Niederschlages, der, wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus feinen kurzen sternförmig oder zu Büscheln angeordneten Kristallnädelchen bestand. Nach einigen Tagen wurde der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und zum Absaugen der anhaftenden Lösung auf eine poröse Tonplatte gebracht. Er trocknete darauf zu goldgelben seidenglänzenden Blättern ein. Die Analyse des lufttrockenen Niederschlages (von welchem im ganzen nur 0.3 g erhalten wurden) ergab 78.15 % Glührückstand und 20.27 % CrO_3, dem Molekularverhältnis $ZnO : CrO_3 = 1 : 0.26$ entsprechend.

Auch Zinkdrittelchromat wurde auf gleiche Art aus einer übersättigten Lösung, die durch kurzes Schütteln einer Aufschlämmung von 4 g Zinkoxyd in 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 5 g Chromtrioxyd in 50 ccm Wasser und sofortige Filtration dargestellt worden war, in mikroskopisch kleinen Kristallnädelchen, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute (0.1 g) erhalten. Zur Durchführung einer vollständigen Analyse war diese kleine Menge nicht hinreichend, jedoch konnte ihr Gehalt an CrO_3 (25.5 %) als der Formel $3\,ZnO.CrO_3.2\,H_2O$ entsprechend festgestellt werden.

Die Gleichgewichtslösungen sind, wie aus Tabelle 1 und noch deutlicher aus der graphischen Darstellung in Fig. 2 zu entnehmen ist, um so saurer, je konzentrierter sie sind.

Mit Ausnahme der sehr verdünnten Lösungen Nr. 1, 2 und 3 und der höchst konzentrierten Nr. 30 u. 31 enthalten alle Gleich-

gewichtslösungen CrO_3 und ZnO in einem Molekularverhältnisse, welches zwischen 1 und 2 liegt. Alle Lösungen müssen also neben Zinkdichromat auch Zinkmonochromat, bzw. deren Ionen enthalten.

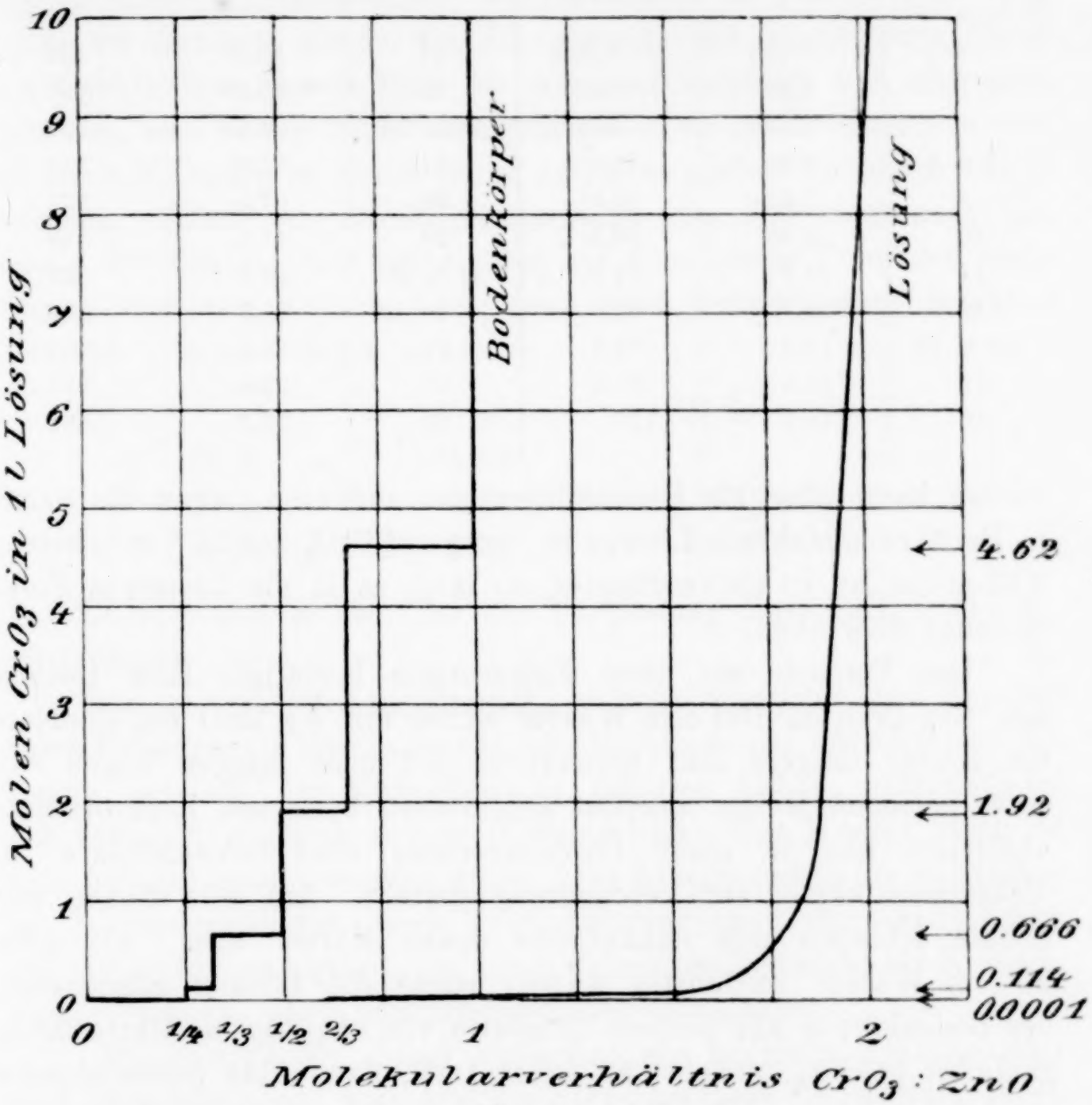


Fig. 2.

Wenn 1 l Lösung a g ZnO und b g CrO_3 enthält, so berechnet sich, dafs darin

$$(4.459\,a - 1.815\,b)\text{ g } ZnCrO_4$$
$$\text{und } (2.815\,b - 3.459\,a)\text{ g } ZnCr_2O_7$$

vorhanden sind. Auf diese Weise sind aus Tabelle 1 die Zahlen der folgenden Tabelle 2 berechnet worden.

Alle Lösungen enthalten somit nicht unbeträchtliche Mengen Zinkmonochromat. Da Zinkdichromat ungemein leicht löslich ist, so mufs beim Verdunsten derjenigen Lösungen, welche relativ wenig davon enthalten, zuerst Monochromat zur Ausscheidung kommen.

Tabelle 2.

Lösungs-Nr.	1 l Lösung enthält g $ZnCrO_4$	$ZnCr_2O_7$	Lösungs-Nr.	1 l Lösung enthält g $ZnCrO_4$	$ZnCr_2O_7$
4	0.728	0.285	17	16.9	129
5	1.29	2.01	18	20.6	197
6	2.38	4.05	19 u. 20	25.1	251
7 u. 8	5.35	12.0	21	31.2	377
9	7.42	25.5	22	37.5	523
10	9.45	36.9	23	43.8	599
11	11.4	51.8	24 u. 25	38.1	622
12	14.7	69.5	26	38.5	637
13 u. 14	14.2	82.7	27	28.4	786
15	15.4	87.4	28	23.8	910
16	15.7	119	29	22.2	1065

Dieses kann aber als Bodenkörper nur auftreten, wenn die damit in Berührung stehende Lösung in bezug auf CrO_3 (bei 25°) mindestens 4.62-molar ist, ist sie verdünnter, so mufs es in ein basisches Zinkchromat übergehen.

Der Versuch hat diese Folgerungen bestätigt: Eine Lösung von 10 g CrO_3 in 100 ccm Wasser wurde mit 5 g ZnO bei Zimmertemperatur längere Zeit geschüttelt und nach einigen Tagen von einer geringen Menge ungelöst gebliebenen basischen Zinkchromats abfiltriert und in einer Porzellanschale über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator zur Verdunstung gestellt. Auf dem Boden der Schale schieden sich dunkelgelbe opake Körner aus. Als etwa 50 ccm Wasser verdunstet waren, wurde die Lösung abgegossen, der Bodenkörper auf poröser Tonplatte von anhaftender Mutterlauge tunlichst befreit, zunächst an freier Luft, dann über Schwefelsäure trocknen gelassen. Die Analyse des Bodenkörpers, von welchem im ganzen etwa 0.6 g erhalten worden waren, ergab:

	Proz.	Mol.
ZnO	56.01	1
CrO_3	34.95	0.508
H_2O (a. d. Diff.)	9.04	0.729

Es war somit die Verbindung $4\,ZnO.2\,CrO_3.3\,H_2O$ aus der Lösung auskristallisiert.

Ferner wurden in einer Reibschale 50 ccm einer 5-molaren Chromsäurelösung mit 11 g Zinkoxyd (d. i. ein wenig mehr als der Gleichgewichtslösung entspricht) verrieben. Die Flüssigkeit wurde

dann filtriert und in einer Porzellanschale über Schwefelsäure im Vakuum bei Zimmertemperatur bis zur Hälfte verdunsten gelassen. Aus der sehr dickflüssig gewordenen Lösung hatte sich eine kleine Menge eines kristallinischen Niederschlages ausgeschieden. Um beide zu trennen, wurde die Hauptmenge der Mutterlauge durch ein Trichterchen, dessen Hals durch Asbest verstopft war, abtropfen gelassen, was fast 2 Tage beanspruchte. Der im Trichterchen verbliebene Kristallbrei wurde dann auf eine poröse Tonplatte aufgestrichen. Sobald die dunkle Mutterlauge vom Ton eingesaugt war, wurde der Niederschlag (etwa 0.9 g) auf eine frische Tonplatte übertragen und erst an der Luft, dann über Schwefelsäure trocknen gelassen. Seine Analyse ergab:

	Proz.	Mol.
ZnO	41.33	1
CrO_3	49.69	0.979
H_2O (a. d. Diff.)	8.98	0.982

Es war also in der Tat die Verbindnng $ZnO.CrO_3.H_2O$ auskristallisiert.

Von jenem Zinkmonochromat, welches SCHULZE[1] und BRIGGS[2] durch Erhitzen von Zinkhydroxyd oder Zinkkarbonat mit Chromsäurelösung auf 220° im Einschlufsrohr erhalten haben, unterscheidet sich dieses Salz durch seinen Wassergehalt. Das Wasser darin ist sehr fest gebunden, es wird weder über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuumexsikkator, noch beim Erhitzen im Lufttrockenschrank auf etwa 125° abgegeben, ist somit wahrscheinlich nicht als Kristallwasser, sondern als Konstitutionswasser aufzufassen.

Die Kriställchen dieses wasserhältigen normalen Zinkchromats sind zwar nur klein, doch wie die mikroskopische Betrachtung zeigt, sehr regelmäfsig ausgebildet, sie bestehen aus langgestreckten, durchsichtigen zitronengelben Prismen.

Während SCHULZE und BRIGGS angeben, dafs ihr Zinkmonochromat in kaltem Wasser unlöslich ist, wird dieses Salz in Berührung damit sofort zersetzt unter Bildung einer sauren Lösung und Abscheidung eines basischen Niederschlages.

Es wurde versucht, dieses wasserhältige Zinkmonochromat durch längeres Erhitzen auf 220° in das unlösliche Chromat von SCHULZE überzuführen. Dies gelang aber nicht. Das durch

[1] *Z. anorg. Chem.* **10**, 154.
[2] *Z. anorg. Chem.* **56**, 254.

2 Stunden im Trockenschrank auf 215—225° erhitzte Salz zeigte nach dem Erkalten eine schmutzig gelbbraune Färbung, war aber in Wasser keineswegs unlöslich geworden, sondern gab an dieses eine beträchtliche Menge löslicher Chromate ab. Es wurde wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers auf dem Saugfilter solange ausgewaschen, bis das Filtrat fast farblos ablief. Der auf dem Filter verbliebene Rückstand, rasch mit absolutem Alkohol ausgewaschen, getrocknet und nochmals auf 220° erhitzt, gab bei der Analyse:

	Proz.	Mol.
ZnO	48.4	1
CrO_3	50.3	0.85
H_2O (a. d. Diff.)	1.3	0.12

Daraus geht hervor, dafs das beim Erhitzen frei gewordene Wasser Hydrolyse des Zinkmonochromats veranlafst hatte. Da jedoch das so dargestellte Präparat kaltes Wasser bei kurzem Schütteln kaum merklich gelb färbte, während ein (wie oben beschrieben) bei 25° dargestelltes Zinkchromat von gleicher Basizität damit eine tiefgelbe Lösung gab, so enthielt es möglicherweise doch neben basischem Zinkchromat das unlösliche Zinkmonochromat von SCHULZE.

Dafs von manchen Schwermetallen die Monochromate noch nicht dargestellt werden konnten, liegt, nach den bei dieser Arbeit gemachten Erfahrungen, vermutlich nur daran, dafs diese als Bodenkörper nur neben sehr konzentrierten, an Dichromat reichen Lösungen bestehen können. Untersuchungen hierüber sind im Gange.

Wien, Chem. Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. Dezember 1910.

Über die Hydrazinate einiger Metallsalze.

Von

Hartwig Franzen und Hubert L. Lucking.

(II. Mitteilung.)[1]

Vor einiger Zeit haben Hofmann und Marburg[2] die eigentümliche Beobachtung gemacht, dafs beim Mischen wässeriger Lösungen von Merkurinitrat und Hydrazinnitrat ein Niederschlag von Merkurinitratmonohydrazin entsteht.

$$Hg(NO_3)_2 + N_2H_4HNO_3 = Hg(NO_3)_2N_2H_4 + HNO_3.$$

Das Eigentümliche bei diesem Vorgange ist, dafs hier ein Metallsalzhydrazinat in saurer Lösung entsteht. Curtius und Schrader[3] und Hartwig Franzen und O. v. Mayer[1] haben nämlich gezeigt, dafs Metallsalzhydrazinate teilweise schon gegen Wasser aufserordentlich empfindlich sind und von verdünnten Säuren sehr leicht gelöst werden.

Der Vorgang bei der Hofmann und Marburgschen Reaktion läfst sich wohl so deuten, dafs beim Mischen der beiden Salzlösungen zunächst ein Doppelsalz entsteht. Aus Merkurinitrat und Hydrazinnitrat würde sich dann zunächst Merkurinitrathydrazinnitrat bilden.

$$Hg(NO_3)_2 + N_2H_4HNO_3 = Hg(NO_3)_2N_2H_4HNO_3.$$

Durch das Wasser wird dann diese Verbindung in weitgehendem Masse hydrolysiert und das unlösliche Hydrazinnitratmonohydrazin fällt aus

$$Hg(NO_3)_2N_2H_4HNO_3 = Hg(NO_3)_2N_2H_4 + HNO_3.$$

Die Hydrolyse schreitet so weit fort, bis die frei gewordene Salpetersäure ihr das Gleichgewicht hält.

Wir haben nach Analogiefällen der von Hofmann und Marburg entdeckten Reaktion gesucht und zunächst die Salze des Kobalts,

---

[1] Die erste Mitteilung siehe *Z. anorg. Chem.* **60** (1908), 247.

[2] *Lieb. Ann.* **305** (1899), 215; *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30** II (1897), 2019.

[3] *Journ. prakt. Chem.* [2] **50** (1894), 311.

Nickels und Kupfers mit den Halogenwasserstoffsäuren auf ihr Verhalten gegenüber den entsprechenden Salzen des Hydrazins untersucht und hierbei einige ähnliche Fälle aufgefunden.

Mischt man wässerige Lösungen von Kobaltjodid und von Nickeljodid mit einer wässerigen Lösung von Hydrazinjodid, so bleibt die Lösung zunächst klar; bald aber beginnt die Ausscheidung von pulverigen Niederschlägen, welche sich bei der Analyse als Kobaltjodiddihydrazin und Nickeljodiddihydrazin erwiesen. Die Körper sind nach folgenden Gleichungen entstanden.

$$CoJ_2 + 2\,N_2H_4HJ = CoJ_2(N_2H_4)_2 + 2\,HJ$$
$$NiJ_2 + 2\,N_2H_4HJ = NiJ_2H_4)_2 + 2\,HJ.$$

Diese beiden Körper sind gegen Wasser relativ beständig, während sonst die Hydrazinate durch Wasser leicht zersetzt werden. Die Bromide und Chloride des Kobalts und Nickels geben mit den entsprechenden Hydrazinsalzen keine Hydrazinate. Beim Zusammenmischen der wässerigen Lösungen blieb diese klar und beim Eindampfen schieden sich die entsprechenden Doppelsalze aus. Es wurden so erhalten:

Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid

$$CoBr_2(N_2H_4HBr)_2.4\,H_2O$$

Kobaltochlorid-di-Hydrazinmonochlorid

$$CoCl_2(N_2H_4HCl)_2.2\,H_2O$$

Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid

$$NiBr_2(N_2H_4HBr)_2.4\,H_2O$$

Nickelochlorid-tri-Hydrazinmonochlorid

$$NiCl_2(N_2H_4HCl)_3.1\,H_2O$$

Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid

$$CuCl_2(N_2H_4HCl)_2.2\,H_2O.$$

Letzteres Salz entspricht vollkommen dem Cuprichlorid-di-Ammoniumchlorid $CuCl_2(NH_4Cl)_2.2\,H_2O$. Den Kobalt- und Nickeldoppelsalzen entsprechende Ammoniumdoppelsalze scheinen nicht bekannt zu sein; das Nickelochlorid tri-Hydrazinmonochlorid fällt überhaupt vollkommen aus der Reihe heraus. — Doppelsalze von Nickelochlorid und Kobaltochlorid mit Hydrazinbichlorhydrat scheinen nicht existenzfähig zu sein.

Da es gelungen war durch Zusammenmischen wässeriger Lösungen von Nickelojodid und Kobaltojodid mit wässerigen Lösungen von Hydrazinmonojodhydrat Hydrazinate der betreffenden Jodide zu erhalten, lag die Vermutung nahe, dafs man auf analogem Wege Hydrazinate erhalten könne, wenn die Hydrazinsalze schwächerer Säuren mit den Metallsalzen derselben Säuren zusammengebracht würden. Es gelang in der Tat aus Metallcyaniden und Hydrazincyanid Hydrazinate zu erhalten.

Hydrazincyanid ist anscheinend noch nicht in der Literatur beschrieben. Bringt man wasserfreie Blausäure und frisch destilliertes Hydrazinhydrat zusammen, so mischen sich die beiden Flüssigkeiten nicht; auch durch heftiges Schütteln läfst sich keine homogene Mischung erzielen, beim Stehen tritt wieder Trennung in zwei Schichten ein. In Alkohol und Wasser lösen sich dagegen die beiden Flüssigkeiten klar auf; diese Lösungen, in welchen wahrscheinlich Hydrazincyanid vorhanden ist, zersetzen sich beim Aufbewahren unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von dunkelrotbraun gefärbten Substanzen. Bei einem Versuche, das Hydrazincyanid durch Verdunsten der wässerigen Lösung im Vakuumexsikkator zu erhalten, hinterblieb Hydrazinhydrat, welches durch Zersetzungsprodukte des Hydrazincyanids dunkel gefärbt war. Die Affinität des Hydrazins und der Cyanwasserstoffsäure ist jedenfalls sehr gering.

Bringt man eine wässerige Lösung von Hydrazincyanid mit Metallcyaniden zusammen, so lösen sich diese darin auf; werden die klaren Lösungen nun im Vakuum eingedunstet, so erhält man kristallinische Rückstände, die aus den Hydrazinaten von Metallcyaniden bestehen.

So wurde aus Cadmiumcyanid und Hydrazincyanid das Cadmiumcyaniddihydrazin $Cd(CN)_2(N_2H_4)_2$, aus Zinkcyanid Zinkcyaniddihyrazin $Zn(CN)_2(N_2H_4)_2$, aus Silbercyanid Silbercyanidmonohydrazin $AgCNN_2H_4$, aus Cupricyanid Cupricyanidmonohydrazin $Cu(CN)_2N_2H_4$ und aus Nickelcyanid-Nickelcyanidtrihydrazin $Ni(CN)_2.3\,N_2H_4$ erhalten. Etwas anders liegen die Verhältnisse beim Kobaltcyanid; hier bildet sich kein Hydrazinat sondern Kobaltcyanidhydrazincyanid $Co(CN)_2(N_2H_4HCN)_4$.

Kobaltojodiddihydrazin.

$CoJ_2(N_2H_4)_2$.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Hydrazinmonojodid (12.4 g) und Kobaltojodid (12 g) wurden miteinander gemischt, wobei sofort

ein rosenrotes kristallines Pulver ausfiel. Abgesaugt, mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Beim Eindunsten der Mutterlaugen im Vakuumexsikkator fiel mehr von dem rosenroten Pulver aus.

Das Kobaltojodiddihydrazin ist ein rosenrotes Pulver, welches sich in Säuren leicht, in Wasser kaum löst. Das Salz, welches beim Eindunsten der Mutterlauge im Vakuumexsikkator ausfällt, ist viel dunkler gefärbt als das, welches sich direkt beim Zusammenmischen der beiden Lösungen ausscheidet.

0.6995 g Substanz gaben 0.2839 g $CoSO_4$.
0.5846 g „ „ 0.2393 g $CoSO_4$.
0.1234 g „ „ 15.2 ccm N (13°, 762 mm).
0.1689 g „ „ 21.6 „ N (13°, 750 „).
0.2978 g „ „ 37.8 „ N (14°, 758 „).
0.2834 g „ „ 35.7 „ N (13°, 762 „).
0.2850 g „ „ 0.3486 g AgJ.

Ber. für $CoN_4H_8J_2$:	Gefunden:
15.64 % Co	15.44 15.58 % Co.
14.89 „ N	14.52 14.86 14.83 14.87 % N.
67.31 „ J	66.12 % J.

Leichter und in besserer Ausbeute erhält man das Kobaltojodiddihydrazin durch Mischen einer wässerigen Lösung von Kobaltojodid mit Hydrazinhydrat.

Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid.

$CoBr_2(N_2H_4, HBr)_2.4H_2O$.

Konzentrierte wässerige Lösungen der berechneten Mengen der beiden Salze wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet. Die ausgeschiedene Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und getrocknet.

Das Kobaltobromid-di-Hydrazinmonobromid bildet eine grob kristalline braunrote Masse, die sich in Wasser aufserordentlich leicht löst. Das Kristallwasser geht beim Erhitzen auf 100° fort, wobei die Kristalle eine blaue Farbe annehmen.

0.3768 g Substanz gaben 0.1138 g $CoSO_4$.
0.4670 g „ „ 0.1407 g $CoSO_4$.
0.2444 g „ „ 22.7 ccm N (10°, 762 mm).
0.2674 g „ „ 25.3 ccm N (12°, 758 „).

0.4544 g Substanz gaben 0.6618 g AgBr.
0.2124 g „ „ 0.3085 g AgBr.
0.3768 g „ verloren 0.0536 g H_2O.
0.4670 g „ „ 0.0661 g H_2O.

Ber. für $CoN_4H_{10}Br_4.4H_2O$:	Gefunden:	
11.41 % Co	11.49	11.47 % Co.
10.86 „ N	11.08	11.13 „ N.
61.85 „ Br	61.98	61.72 „ Br.
13.83 „ H_2O	14.22	14.15 „ H_2O.

Kobaltochlorid-di-Hydrazinmonochlorid.

$CoCl_2(N_2H_4, HCl)_2.2H_2O$.

Konzentrierte wässerige Lösungen von 9 g Kobaltochlorid ($CoCl_2.6H_2O$) und von 5 g Hydrazinmonochlorhydrat wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure eingedunstet. Die ausgeschiedenen braunroten Kristalle wurden abgesaugt. mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und getrocknet. Das Salz ist in Wasser aufserordentlich leicht löslich und nur schwierig daraus umkristallisieren. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollkommen und wird dunkelblau; auch im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure verliert es langsam Kristallwasser und nimmt eine violette Farbe an.

0.2620 g Substanz gaben 0.1380 g $CoSO_4$.
0.2800 g „ „ 0.1446 g $CoSO_4$.
0.3286 g „ „ 0.1680 g $CoSO_4$.
0.2619 g „ „ 40.0 ccm N (12°, 762 mm).
0.5735 g „ „ 90.0 „ N (15°, 750 „
0.2207 g „ „ 35.75 „ N (12°, 746.5 mm.)
0.2207 g „ „ 0.4182 g AgCl.
0.1878 g „ verloren 0.0220 g H_2O.
1.4606 g „ „ 0.1723 g H_2O.

Ber. für $CoN_4H_{10}Cl_4.2H_2O$:	Gefunden:		
19.47 % Co	20.04	19.65	19.52 % Co.
18.53 „ N	18.10	18.05	18.76 „ N.
46.79 „ Cl	46.85	—	— „ Cl.
11.79 „ H_2O	11.72	11.80	— „ H_2O.

Nickelojodid-di-Hydrazin.

$NiJ_2(N_2H_4)_2$.

Konzentrierte wässerige Lösungen von 12.4 g Hydrazinmonojodid und 12 g Nickelojodid wurden miteinander gemischt; diese Lösung ist zunächst klar, beim Stehen scheidet sich aber allmählich ein gelbes Pulver ab, dessen Menge sich beim Verdunsten im Vakuumexsikkator noch vermehrt. Das Pulver wurde abgesaugt, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Das Nickelojodiddihydrazin ist ein gelbes kristallines Pulver, welches sich in Säuren leicht löst und in Wasser anscheinend unlöslich ist. Leichter erhält man das Nickelojodiddihydrazin durch Mischen einer wässerigen Lösung von Nickelojodid mit Hydrazinhydrat; das Hydrazinat fällt sofort als gelber Niederschlag aus.

0.4214 g Substanz gaben 0.0824 g NiO.
0.1273 g „ „ 15.5 ccm N (12°, 760 mm).
0.1561 g „ „ 19.8 „ N (20°, 760 „).
0.1721 g „ „ 21.7 „ N (13°, 752 „).
0.1926 g „ „ 24.1 „ N (15°, 758 „).
0.2342 g „ „ 0.2860 AgJ.

Berechnet für $NiN_4H_8J_2$:	Gefunden:
15.57% Ni	15.36% Ni.
14.90 „ N	14.41 14.46 14.63 14.52%.
67.38 „ J	66.01% J.

Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid.

$MiBr_2(N_2H_4, HBr)_2.4H_2O$

Konzentrierte wässerige Lösungen der berechneten Menge von Hydrazinmonobromid und von Nickelobromid wurden miteinander gemischt und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingedampft. Die sich allmählich abscheidende dunkelgrüne Kristallmasse wird abgesaugt, mit wenig eiskaltem Wasser nachgewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Nickelobromid-di-Hydrazinmonobromid bildet eine dunkelgrüne Kristallmasse, die sich in Wasser aufserordentlich leicht löst. Im Vakuumexsikkator und sogar schon beim Liegen an der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers und läuft braun an. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollkommen und wird hellgelb.

0.7241 g Substanz gaben 0.0999 g NiO.
0.2668 g „ „ 25.0 ccm N (12°, 758 mm).
0.2777 g „ „ 25.9 „ N (12°, 756 „).
0.1828 g „ „ 18.0 „ N (20°, 760 „).
0.2668 g „ „ 0.3863 g AgBr.
0.2277 g „ „ 0.3301 g AgBr.
0.6192 g „ verloren 0.0867 g H_2O.

Berechnet für $NiN_4H_{10}Br_4.4H_2O$:	Gefunden:
11.36 % Ni	10.87 % Ni.
10.85 „ N	11.04 10.95 11.19 % N.
61.83 „ Br	61.62 61.72 % Br.
13.94 „ H_2O	14.00 % H_2O.

Nickelochlorid-tri-Hydrazinmonochlorid.
$NiCl_2(N_2H_4, HCl)_3.1H_2O$.

Eine konzentrierte wässerige Lösung von 15.5 g Hydrazinmonochlorhydrat wurde mit einer ebensolchen Lösung von 12 g Nickelochlorid ($NiCl_2.6H_2O$) gemischt und die klare grüne Lösung im Vakuumexsikkator über Kali und Schwefelsäure eingedampft. Es scheiden sich allmählich schöne grüne Kristalle in Krusten aus; diese werden abgesaugt, mit wenig Wasser nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Glänzende grüne Kristalle, die in Wasser leicht löslich sind; aus der Lösung wird das Salz durch Alkohol als blafsgrünes Pulver wieder ausgefällt. Es verliert bei längerem Erhitzen im Victor Meyerschen Toluolbade sein Kristallwasser vollständig; es ist etwas hygroskopisch.

0.4812 g Substanz gaben 0.1006 g NiO.
0.1549 g „ „ 31.70 ccm N (12°, 756 mm).
0.3710 g „ „ 77.26 „ N (16°, 748 „).
0.2511 g „ „ 0.5006 g AgCl.
1.0024 g „ „ 2.0292 g AgCl.
0.8574 g „ verloren beim Erhitzen 0.0437 g H_2O.

Berechnet für $NiN_6H_{15}Cl_5$, H_2O:	Gefunden:
16.61 % Ni	16.43 % Ni.
23.84 „ N	24.07 23.78 % N.
50.17 „ Cl	49.29 50.05 % Cl.
5.10 „ H_2O	5.10 % H_2O.

Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid.

$CuCl_2(N_2H_4, HCl)_2.2H_2O$.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Hydrazinmonochlorid und Kuprichlorid wurden miteinander gemischt. Die Mischung erwärmte sich und färbte sich unter Gasentwickelung dunkelbraun. Beim Erkalten schieden sich farblose Kristallblättchen und schöne blaue Kristalle ab; die blauen Kristalle wurden durch Auslesen abgetrennt; die Ausbeute ist nur sehr gering.

Das Cuprichlorid-di-Hydrazinmonochlorid bildet prismatische, tief dunkelblaue Kristalle; sie schmelzen bei 85° und zersetzen sich beim Lösen in Wasser.

0.3438 g Substanz gaben 0.1328 g CuCNS.
0.2506 g „ „ 38.7 ccm N (10°, 749 mm).
0.2393 g „ „ 0.4468 g AgCl.

Berechnet für $CuN_4H_{10}Cl_4.2H_2O$:	Gefunden:
20.67 % Cu	20.19 % Cu.
18.25 „ N	18.13 „ N.
46.09 „ Cl	46.17 „ Cl.

Cadmiumcyanid-dihydrazin.

$Cd(CN)_2(N_2H_4)_2$.

Eine Lösung von Hydrazincyanid wird mit Cadmiumcyanid gesättigt und die Lösung im Vakuumexsikkator verdunstet.

10 g Cadmiumcyanid werden in viel heifsem Wasser gelöst und mit 15 g Hydrazinhydrat versetzt. Schon in der Hitze fallen farblose Kristalle aus, deren Menge beim Erkalten noch gröfser wird. Abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Cadmiumcyanid-dihydrazin ist ein farbloses kristallines Pulver, welches sich in verdünnten Säuren leicht löst.

0.8032 g Substanz gaben 0.4488 g CdO.
0.3023 g „ „ 64.4 ccm N (17°, 752 mm).
0.3501 g „ „ 74.9 „ N (16°, 748 „).
0.4231 g „ „ 0.4887 g AgCN.

Berechnet für $Cd(CN)_2.2N_2H_4$:	Gefunden:
49.15 % Cd	48.91 % Cd.
24.56 „ N	24.33 24.42 % N.
22.77 „ CN	22.45 % CN.

Zinkcyanid-dihydrazin.

$Zn(CN)_2 . 2N_2H_4$.

10 g Zinkcyanid werden in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet. Es kristallisieren schöne farblose Nadeln aus, die in einer dickflüssigen Mutterlauge verteilt sind. Die Nadeln lassen sich direkt nicht abfiltrieren; die Masse wird mit 50% Alkohol behandelt, hierin löst sich die dickflüssige Mutterlauge, während die Nadeln ungelöst zurückbleiben. Jetzt wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Dasselbe Salz erhält man durch Lösen von Zinkoxyd in Hydrazincyanidlösung und Verdampfen im Vakuumexsikkator.

Das Zinkcyanid-dihydrazin bildet schöne farblose Nadeln; mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Zinkcyanid.

0.8414 g Substanz gaben 0.3671 g ZnO.
0.1045 g „ „ 28.3 ccm N (12°, 750 mm).
0.1340 g „ „ 34.8 „ N (15°, 758 „).
0.3004 g „ „ 80.8 „ N (18°, 758 „).
0.1982 g „ „ 0.2882 g AgCN.

Berechnet für $Zn(CN)_2 . 2N_2H_4$:	Gefunden:
35.99% Zn	35.91% Zn.
30.91 „ N	31.52 30.17 30.84% N.
28.66 „ CN	28.26% CN.

Silbercyanidmonohydrazin.

$AgCNN_2H_4$.

8 g frisch gefälltes feuchtes Silbercyanid wurde in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst, von etwas ausgeschiedenem metallischen Silber abfiltriert und im Vakuumexsikkator eingedunstet. Hierbei scheidet sich fortwährend metallisches Silber aus, am Rande setzen sich farblose Kristalle ab. Diese werden mechanisch von dem metallischen Silber getrennt und getrocknet.

Silbercyanidmonohydrazin bildet farblose Kristalle, die sich beim Liegen an der Luft unter Schwärzung zersetzen; mit Wasser tritt ebenfalls Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Silber ein. Wegen der grofsen Zersetzlichkeit gelang es nicht, gröfsere Mengen der Substanz zu erhalten.

0.1310 g Substanz gaben 0.1141 g AgCl.
0.088 g „ „ 0.0769 g AgCl.

Berechnet für $AgCNN_2H_4$:	Gefunden:	
65.38 % Ag	65.56	65.48 % Ag.

Cupricyanid-monohydrazin.

$Cu(CN_2)N_2H_4$.

Frisch gefälltes Kuprizyanid wird mit der berechneten Menge Hydrazinzyanidlösung behandelt, wobei es mit brauner Farbe in Lösung geht; die Lösung wird im Vakuumexsikkator eingedunstet, wobei sich kurze gelbe Nadeln ausscheiden: diese werden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Cuprcivanidmonohydrazin kristallisiert in glänzenden gelben Nadeln, die bei 160—162° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser und in kalten verdünnten Säuren, löslich in warmen verdünnten Säuren.

0.7911 g Substanz gaben 0.4479 g CuO.
0.6572 g „ „ 0.3578 g CuO.
0.2636 g „ „ 47.0 ccm N (21°, 753 mm).
0.2050 g „ „ 33.6 „ N (19°, 756 „).

Berechnet für $Cu(CN)_2N_2H_4$:	Gefunden:	
43.04 % Cu	45.24	43.50 % Cu.
19.00 „ N	20.47	18.68 „ N.

Merkuricyanid-monohydrazin.

$Hg(CN)_2N_2H_4$.

Eine Lösung von 10 g Merkuricyanid wurde mit der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung versetzt und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet; es schied sich zunächst ein schwarzes Pulver (metallisches Quecksilber?) aus, von welchem abfiltriert wurde; beim weiteren Eindampfen wurden lange farblose Nadeln erhalten; diese wurden abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Die Analyse zeigte, dafs es das schon von Hofmann und Marburg[1] dargestellte Quecksilbercyanidmonohydrazin ist.

0.8790 g Substanz gaben 0.7170 g HgS.
0.3616 g „ „ 31.3 ccm N (18°, 748 mm).
0.2801 g „ „ 23.7 „ N (16°, 758 „).

[1] *Lieb. Ann.* **305**, 215.

Berechnet für $Hg(CN)_2N_2H_4$:	Gefunden:
70.42 % Hg	70.29 % Hg.
9.86 „ N (Hydrazin)	9.79 9.80 % N (Hydrazin).

Nickelcyanid-trihydrazin.

$Ni(CN)_2.3N_2H_4$.

Nickelcyanid wird in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung aufgelöst und die Lösung im Vakuumexsikkator eingedunstet; es scheiden sich bis zu 14 cm lange gelbe Nadeln aus; diese werden abgesaugt, mit Alkohol und mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Das Nickelcyanid-trihydrazin bildet lange, schön gelbe Nadeln, die beim Liegen an der Luft rot werden. Sie schmelzen bei 120 bis 121°, beim Erhitzen entweicht Ammoniak und Cyanwasserstoff.

0.7850 g Substanz gaben 0.2868 g NiO.
0.1316 g „ „ 62.9 ccm N (16°. 744 mm).

Berechnet für $Ni(CN)_3.3N_2H_4$:	Gefunden:
28.34 % Ni	28.71 % Ni.
54.23 „ N	54.25 „ N.

Die Hydrazinstickstoffbestimmungen und die Cyanwasserstoffbestimmungen gaben ganz unregelmäfsige Werte.

Kobaltcyanidhydrazincyanid.

$(N_2H_4)_4Co(CN)_6$.

8 g Kobaltcyanid wurden in der berechneten Menge Hydrazincyanidlösung gelöst und die klare Lösung im Vakuumexsikkator eingeengt. Es schieden sich allmählich farblose prismatische Kristalle aus. Diese wurden abgesaugt, mit Alkohol, dann mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Man darf die Kristalle nicht zu lange im Vakuumexsikkator verweilen lassen, weil sie dann trübe werden und zu einem Pulver zerfallen, wahrscheinlich unter Verlust von Hydrazin und Cyanwasserstoff. Die Kristalle ziehen an der Luft Feuchtigkeit an und bedecken sich mit einer Schicht von Kobaltcyanid.

0.4727 g Subst. gab. 0.2318 g $CoSO_4$.
0.4970 g „ „ 0.3902 g $CoSO_4$.
0.4016 g „ „ 0.1816 g $CoSO_4$.

0.1768 g Subst. gab. 88.2 ccm N (21°, 757 mm) Gesamtstickstoff.
0.1976 g „ „ 44.36 „ N (17°, 760 „).
0.3441 g „ „ 74.8 „ N (18°, 748 „).
0.1522 g „ „ 37.3 „ N (18°, 756 „).
0.2753 g „ „ 0.3902 g AgCN.
0.3718 g „ „ 0.5996 g AgCN.
0.1586 g „ „ 0.2644 g AgCN.

Berechnet für $(N_2H_4)_4Co(CN)_6$:		Gefunden:		
17.17 %	CO	18.66	19.51	17.16 % CO.
57.21 „	Gesamt-N	56.37 % Gesamt-N.		
32.68 „	Hydrazin-N	25.92	24.59	28.01 % Hydrazin.
45.46 „	CN	27.55	31.34	32.40 „ CN.

In der wässerigen Lösung dieses Salzes scheint nur ein Teil des Cyanwasserstoffs in Ionenform vorhanden zu sein; die Analysen sprechen dafür, dafs vier der sechs vorhandenen CN-Gruppen ionisiert sind.

Berechnet für 4 Mol. ion. HCN:	Gefunden:		
30.31 % CN	27.55	31.34	32.40 % CN.

Heidelberg, Chem. Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Januar 1911.

Über die Legierungen des Silbers mit Cadmium.[1]

Von

G. J. Petrenko und A. S. Fedorow.[2]

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die Untersuchung der Legierungen von Silber mit Cd wurde von uns aus folgenden Gründen unternommen. Nachdem die Legierungen von Ag mit Mg[3] und mit Zn[4] bereits studiert worden, war es von Interesse, auch das Verhalten von Ag zu Cadmium, dem nächstfolgenden Analogon in dem periodischen Systeme der Elemente, kennen zu lernen. Ferner sind die Legierungen von Cd mit Cu[5] und mit Au[6] erforscht worden, und es war also erwünscht, die Legierungen von Cd mit Ag — dem Elemente, das im periodischen System zwischen Cu und Au steht — zu untersuchen.

Über die Silber-Cadmiumlegierungen ist zurzeit folgendes bekannt:

Heycock und Neville[7] fanden, dafs ein Zusatz von Silber zu Cadmium den Schmelzpunkt des letzteren erhöht.

Gautier[8] bestimmte die Temperaturen des Beginns der Erstarrungen von Silber-Cadmiumschmelzen; die von ihm erhaltene Kurve weicht sehr wenig von der Geraden, die die Schmelzpunkte beider Metalle verbindet, ab und ist etwas konkav zur Konzentrationsachse.

Schliefslich gab Kirke-Rose[9] das Zustandsdiagramm der Ag-Cd-Legierungen. Auf Grund des folgenden Diagrammes und des

---

[1] Ins Deutsche übertragen von I. Pinsker-Berlin.

[2] Mitgeteilt dem Kongrefs der russischen Naturforscher und Ärzte in Moskau den 3. Januar 1910.

[3] Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 400.

[4] Petrenko, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 347.

[5] Sahmen, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 301.

[6] Vogel, *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 319.

[7] *Journ. Chem. Soc.* **61**, 913.

[8] *Compt. rend.* **123** (1896), 172; *Bull. soc. chim.* [5] **1**, 1315.

[9] *Proc. Roy. Soc.* **74** (1904), 218.

Studiums der Mikrostruktur nimmt KIRKE-ROSE eine ganze Reihe von Verbindungen an:

$$Ag_4Cd,\ Ag_2Cd,\ Ag_3Cd_2,\ AgCd,\ Ag_2Cd_3,\ AgCd_3.$$

Allein das von KIRKE-ROSE erhaltene Schmelzdiagramm hat ein sonderbares Aussehen (horizontale Zweige und Spitzen) und ist gänzlich unverständlich; daher können seine Schlufsfolgerungen nicht als hinreichend begründet angesehen werden. (Fig. 1).

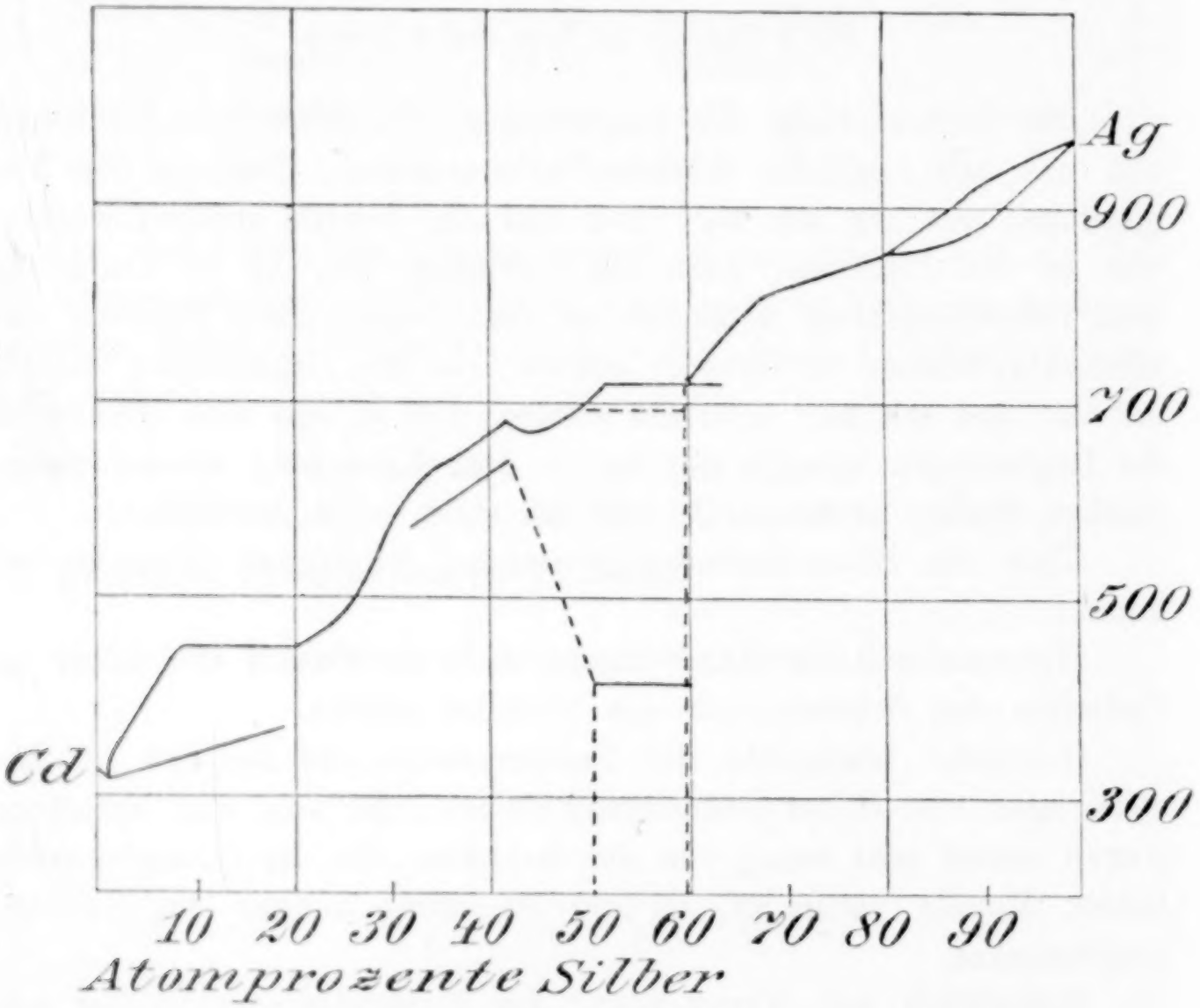


Fig. 1.
Zustandsdiagramm der Ag-Cd-Legierungen nach KIRKE-ROSE.

Es blieb also die Frage über die Beziehungen zwischen Ag und Cd offen, was auch uns veranlafste, die Ag-Cd-Legierungen auf thermischem Wege[1] und gleichzeitig durch Studium ihrer Mikrostruktur zu untersuchen.

Eine abgewogene Menge beider Metalle von KAHLBAUM (das Gesamtgewicht betrug stets 30 g) wurde in hessischen Morgantiegeln auf einem Teclubrenner oder bei gröfserem Silbergehalt, von 40 % Ag

[1] TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* **37** (1903), 303; **45** (1905), 24; **47** (1905), 289.

bis 100 % auf einem Gebläse zusammengeschmolzen. Der Boden und die Wände des Tiegels wurden vorher tüchtig mit Holzkohlenpulver durchgerieben, alsdann Stückchen von Cadmium eingetragen, nachher Silber und das Ganze mit viel Kohlenpulver überschichtet.

Bereits bei 600—620° liefsen sich braune Cadmiumdämpfe beobachten. Es scheint, dafs auch Ag in Gegenwart von Cd bei Temperaturen beträchtlich unterhalb 800—900° sich verflüchtigt. Auf die Flüchtigkeit von Ag konnten wir daraus schliefsen, dafs wir in dem dunklen Pulver, das sich auf der Porzellanröhre des Thermoelementes abgesetzt hatte, im Abstande von 15—18 cm von dem in der Schmelze eingetauchten Teile durch Analyse Silber nachweisen konnten.

Das Gewicht der Reguli ergab, dafs der Abbrand ziemlich erheblich war: anstatt der angewandten Menge von 30 g betrug das Gewicht der Reguli nach 2—3maligem Schmelzen etwa 28—29 g.

Sämtliche Reguli wurden analysiert, wobei die Analysenprobe der Mitte der Reguli entnommen wurde; Ag wurde durch Titration mit KCNS nach VOLHARD bestimmt. Die Abkühlungskurven beziehen sich weder auf die angewandte noch auf die durch Analyse ermittelte, sondern auf die in folgender Weise interpolierte Konzentration. Es wurde beispielsweise 37 % Ag und 63 % Cd abgewogen; nach Aufnahme zweier Abkühlungskurven wurde der Regulus nochmals geschmolzen, um die Röhre mit dem Thermoelement herausnehmen. Die Analyse ergab nachher 40.7 % Ag; es hat sich somit der Silbergehalt nach dreimaligem Schmelzen um 3.7 % geändert. Wir wählten (d. h. wir trugen in die Tabelle und ins Diagramm ein) die zweite Abkühlungskurve, und in der Annahme, dafs beim zweiten Schmelzen und Abkühlen der Silbergehalt sich um $3.7 \cdot 2/3$, d. i. um 2.4 % geändert haben müfste, bezogen wir diese Kurve auf die Konzentration von 39.4 % Ag.

In den meisten Fällen erhielten wir zwei aufeinanderfolgende Abkühlungskurven und wählten die zweite von diesen. Dies geschah daher, weil es sich bisweilen zeigte, dafs der Regulus nach der Aufnahme der ersten Abkühlungskurve nicht vollständig geschmolzen war, indem auf der Oberfläche des unteren Teiles des Regulus ungeschmolzene Silberpartikelchen zu sehen waren, obgleich die Schmelze stets auf 100—150° oberhalb des Schmelzpunktes erhitzt und sorgfältig durchgerührt war. Infolgedessen unterschied sich die erste Abkühlungskurve ihrer Form nach von der zweiten und dritten; die dritte war immer ohne Ausnahme identisch mit der zweiten;

Tabelle.

Nr.	Gewichtsprozente Ag	Beginn der Kristallisat.	Ende der Kristallisat.	Kristallisat.-Intervall	Temp. des 1. Haltepunktes	Zeit in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes	Zeit in Sek.	Temp. des 3. Haltepunktes	Zeit in Sek.
1	0	320	Kristallisationsdauer Cd 350 Sek.							
2	1	328	316	12						
3	3	344	319	25						
4	5	395			337	30				
5	7	431			337	60				
6	10	448			337	40				
7	15	508			338	30				
8	*19	530	528	2	Kristallisationsdauer $AgCd_4$ 35 Sek.					
9	21	545	539	6						
10	21.5	548	540	8						
11	22.5	553	545	8						
12	23.5	561	558	3						
13	°*24.5	568	568	0	Kristallisationsdauer $AgCd_3$ 30 Sek.					
14	*27	592			578	20				
15	31	602			578	30				
16	*33	614			578	10				
17	34.7	630	598	32						
18	*37	649	621	28	632	20				
19	°38	652			628	20				
20	39.4	657			628	30				
21	40.8	665			633	20				
22	°*46	683	653	30					200	20
23	°*48	695	671	24						
24	°*49.2	701	679	22			426	60	200	100
25	°*51.7	710	696	14			426	60	200	100
26	°*54.9	727			722	30	426	30		
27	57	743			722	60	425	20	200	40
28	59.4	752			722	30	425	10		
29	61.7	767			724	20				
30	66.3	795	750	45						
31	70.2	816	782	34						
32	76.3	852	822	30						
33	°*79.6	868	846	22						
34	83	890	870	20						
35	86.5	907	894	13						
36	100	761.5	Kristallisationsdauer Ag 120 Sek.							

ein Unterschied bestand jedoch darin, dafs die Temperatur des Beginns der Kristallisation um einige Grade höher war infolge der Zunahme des Silbergehaltes, wie bereits oben erwähnt.

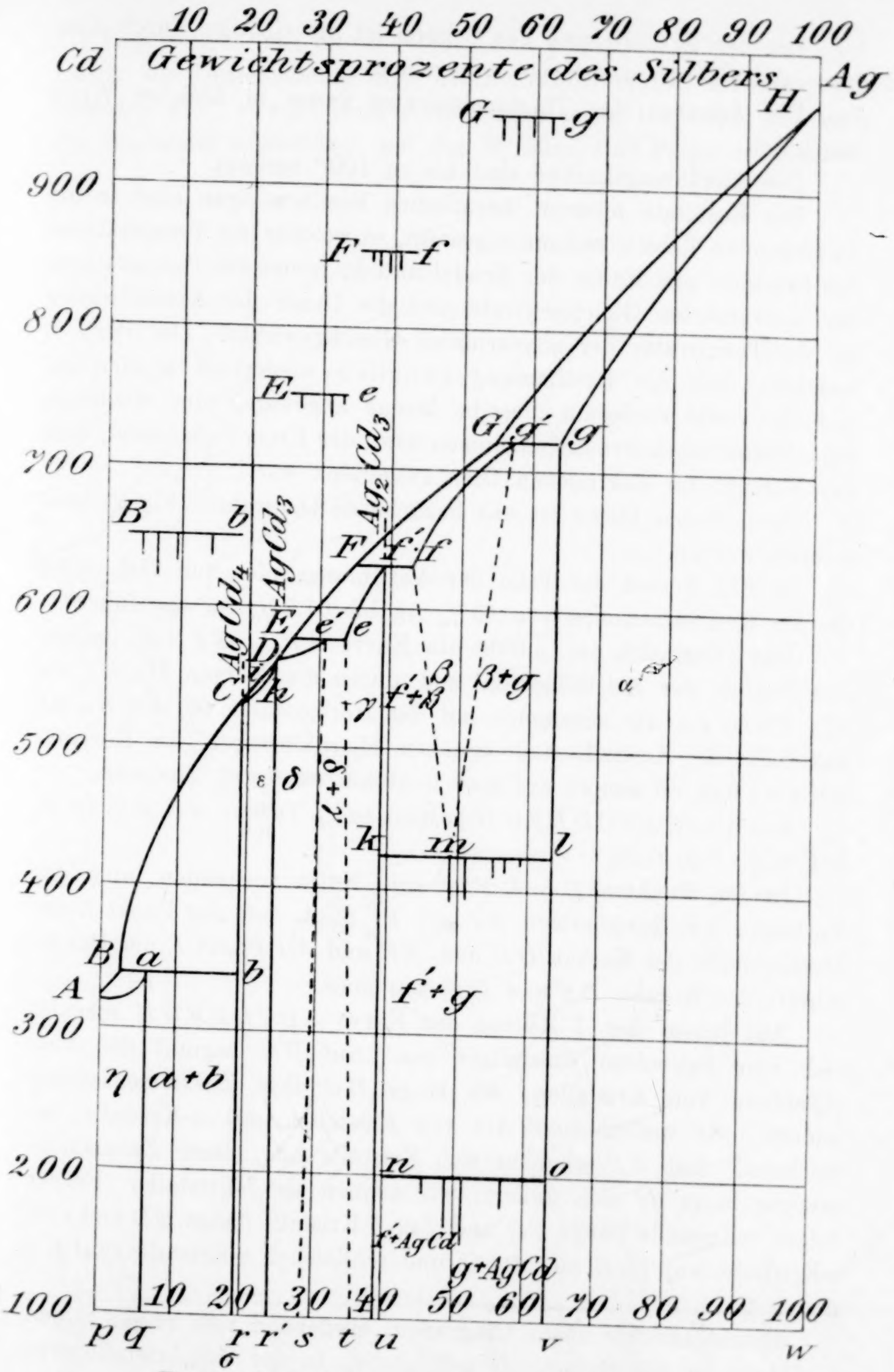


Fig. 2. Zustandsdiagramm der Ag-Cd-Legierungen.

Bei der Beschreibung der Schliffe ist die richtige, durch Analyse ermittelte Konzentration angegeben.

Die Angaben des Thermoelementes waren in üblicher Weise korrigiert.

Die Abkühlungskurven sind bis zu 100° verfolgt.

Die Resultate unserer thermischen Bestimmungen sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die Temperaturen des Beginnes und Endes der Kristallisation, ferner die Temperaturen der nonvarianten Gleichgewichte und die Dauer der Kristallisation bei der Temperatur der nonvarianten Gleichgewichte. Der Stern (*) bedeutet, dafs die Bestimmung gänzlich wiederholt worden ist, d. h. es wurde wiederum dieselbe Menge angewandt und wiederum eine Abkühlungskurve aufgenommen usw., der Kreis (°) bedeutet, dafs der Versuch im elektrischen Ofen ausgeführt war.

Nach diesen Daten ist das beistehende Diagramm (Fig. 2) konstruiert worden.

In Fig. 3 sind die Teile der Abkühlungslinien von 780—520° für die Konzentrationen von 19% Ag bis 61,7% Ag angeführt.

Das Diagramm ist durch die Kurve *A B C D E F G H*, welche den Beginn der Kristallisation und durch die Kurven *Hg*, *g'f*, *f'e*, *e'D*, *DhC*, *aA*, die zusammen mit den Horizontalen *Gg*, *Ff*, *Ee*, *Bb* das Ende der Kristallisation angeben, charakterisiert; die Horizontalen *kl* und *ro* deuten auf eine Reaktion im festen Zustande.

Die Kurve *A B C D E F G H* besteht aus 7 Teilen: *A B*, *B C*, *CiD*, *D E*, *E F*, *F G*, *G H*.

In den Punkten *E* und *F* ist kein Knick vorhanden, aber das Vorliegen der Horizontalen *Ee* und *Ff* zeigt, dafs der Punkt *E* der Durchschnitt der Kurven *D E* und *F E* und der Punkt *F* der Durchschnitt der Kurven *E F* und *G F* sein mufs.

Auf jedem der 7 Zweige der Kurve *A B C D E F G H* scheidet sich eine besondere Kristallart aus. Auf *H G* beginnt die Ausscheidung von Kristallen, die längs *H G* ihre Zusammensetzung ändern; wir wollen diese Art von Kristallen mit α-Kristalle bezeichnen. Auf *G F* scheiden sich Kristalle aus, deren Zusammensetzung längs *g'f* sich ändert; wir nennen sie β-Kristalle. Ferner folgen γ-Kristalle (längs *F E* und *f'e*), δ-Kristalle (längs *E D* und *e'D*), ε-Kristalle (auf *DiC* und *DhC*) und schliefslich η-Kristalle (auf *B A* und *a A*).

Betrachten wir unser Diagramm, ausgehend vom reinen Silber. 1. *Hgow* ist das Gebiet der α-Kristalle. In der Tat kristallisieren

die Legierungen mit einem Silbergehalt von 100—64 % mit Intervallen; die Untersuchung ihrer Mikrostruktur ergibt, dafs sie völlig homogen sind, sowohl beim Abschrecken unter Linie *Hg*, wie auch bei langsamer Abkühlung; auf den Schliffen sind Polygone zu sehen.

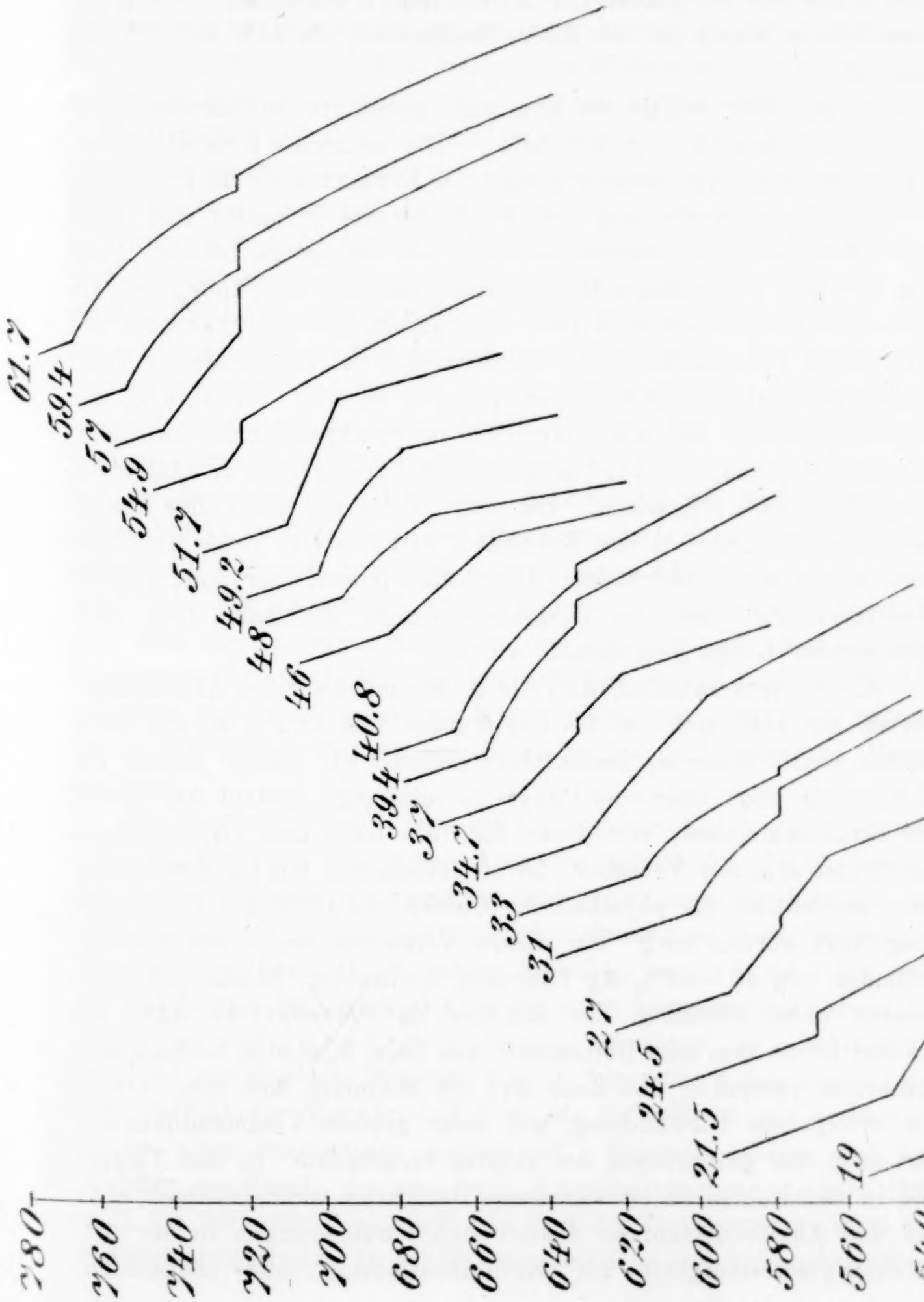


Fig. 3. Die Abkühlungskurven der Legierungen des Silbers mit Cadmium.

2. Bei 722° findet folgende Reaktion statt: gesättigte Mischkristalle g + flüssige Schmelze $G \rightleftharpoons$ gesättigte Kristalle g'.

Beim Abkühlen verläuft die Reaktion von links nach rechts, beim Erhitzen von rechts nach links. Die Zusammensetzung von g und g' ist aus der Dauer der Kristallisation bestimmt. Das maximale Halten wurde auf der Kurve beobachtet, die sich auf 57 % Ag bezieht.

3. Bei 630° erfolgt die Reaktion: gesättigte Mischkristalle f + flüssige Schmelze $F \rightleftharpoons$ Kristalle f'. Die maximale Kristallisationsdauer bei dieser Temperatur kommt der Konzentration 39.4 % Ag zu.

Die Zusammensetzung des Mischkristalles f ändert sich längs der Linie fm. Es scheiden sich also aus der festen Lösung β auf $g'm$ Kristalle g (gesättigte Mischkristalle aus der α-Gruppe), auf der Linie fm Grenzkristalle f' aus. Die Linien $g'm$ und fm sind auf Grund der Untersuchung der Struktur der bei verschiedenen Temperaturen abgeschreckten Reguli gezogen worden. So ist z. B. der Regulus (Schliff) mit 44 % Ag, bei 620° abgeschreckt homogen; derselbe Regulus, bei 575° abgeschreckt, zeigte zwei Kristallarten, nämlich β- und γ-Kristalle. Bei 426° findet ein gänzlicher Zerfall der festen Lösung β in die Kristalle g und f' statt. Diese Annahme wird weiter unten begründet. Die Zeiten (Dauer) der nonvarianten Gleichgewichte sind im Diagramm durch Vertikalen von entsprechender Länge ausgedrückt worden.

Es ist hervorzuheben, dafs die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven bei 426° sich nur bei Legierungen mit 49.2 % Ag und mehr (rechts vom Punkte m) beobachten liefsen; wir haben jedoch die Horizontale nach links vom Punkte m verlängert, erstens auf Grund der Strukturangaben, von denen bald die Rede sein wird, zweitens auf Grund erneuter Versuche, die von einem von uns im elektrischen Ofen im Institut für physikalische Chemie der Göttinger Universität ausgeführt worden sind. Bei diesen Versuchen wurde bei Konzentrationen von 40—49 % Ag folgendes beobachtet: Sobald die Temperatur beim Abkühlen des Regulus im Porzellanrohr 426° erreichte, hörte man eine Detonation, und beim folgenden nochmaligen Schmelzen zersprang das Rohr und die Schmelze flofs aus. Offenbar erfolgt die Umwandlung mit einer grofsen Volumendilatation, was auch das Zerspringen des Rohres verursachte. In den Tiegeln und in den Kohlenröhren war keine Detonation wahrzunehmen, aber auf den Abkühlungskurven liefsen sich Verzögerungen in der Abkühlungsgeschwindigkeit als Kristallisationsintervalle beobachten.

Die Struktur der Legierungen mit einem Silbergehalt von 40—64 % stimmt mit unserer obigen Annahme überein, welche auch durch die Abschreckungsversuche bestätigt wird.

Die Legierung mit 40.7 % Ag ist fast homogen, sowohl beim Abschrecken oberhalb 600° wie auch bei langsamer Abkühlung; beim Anätzen mit verdünnter Salpetersäure (1 : 5) sind Polygone zu sehen, die dicht aneinander liegen, nur in den Räumen zwischen den Polygonen ist hier und da ein etwas anderes Strukturelement sichtbar (s. Photogramm 1, Taf. I). Von den Legierungen mit 44 % Ag und 46.9 % ist die erste beim Abschrecken oberhalb 600° und die zweite bei 500° homogen; dagegen beim Abschrecken bei etwa 380—390°, d. i. unterhalb 426° treten auf den Schliffen von den betreffenden Konzentrationen zwei Strukturelemente auf, von denen das eine aus weifsen Kristallen, das andere aus einer grauen Masse besteht, wobei mit steigendem Silbergehalt von 44—46.9 % die Menge der weifsen Kristalle ab-, die der grauen Masse zunimmt. Die weifsen Kristalle erinnern an die f'-Kristalle; über das zweite Strukturelement wird weiter unten gesprochen.

Legierungen mit 51.4, 53.3, 56.5 % Ag bei 500, 600° usw. abgeschreckt, sind je nach der Konzentration (s. Linie $g'm$), entweder vollständig oder fast homogen, dagegen beim Abschrecken unterhalb 426° (z. B. bei 380—390°), treten auf den Schliffen weifse Kristalle auf, aber von anderem Aussehen und offenbar von einer anderen Zusammensetzung als wie bei den Schliffen mit 44 und 46.9 % Ag, umgeben von derselben grauen Masse, wobei mit steigendem Silbergehalt die Menge der weifsen Kristalle zu- und die graue Masse abnimmt.

Es fragt sich nun, was stellt die graue Masse dar. An den Schliffen der beim langsamen Abkühlen erhaltenen Reguli scheint das graue Element an manchen Stellen vollkommen homogen zu sein, an anderen Stellen dagegen sind in demselben Reste des weifsen Elementes in Form feiner kurzer Stäbchen zu erkennen. Da, wie wir auf Grund der Abschreckungsversuche angenommen haben, die Linien fm und $g'm$ sich im Punkte m schneiden, so läfst sich die bei 426° stattfindende Reaktion nur in folgender Weise deuten: Bei 426° zerfällt der Mischkristall β in die Kristalle f' und α, worauf bereits oben hingewiesen worden ist. Folglich müssen auf den Schliffen der Reguli, die 40—64 % Ag enthalten und unterhalb 426° (z. B. bei 380—390°) abgeschreckt sind, die Zersetzungsprodukte des β-Kristalles auftreten. In der Tat ergaben die Abschreckungsversuche,

dafs das graue Strukturelement aus zwei Kristallarten besteht, die eine offenbar aus dem Kristall f', die zweite aus g-Kristallen; diese Struktur ist auf dem Schliff mit 58.5 % Ag sichtbar (Fig. 2, Tafe I). Bei gewöhnlicher Abkühlung wie auch unterhalb 200° ist das graue Strukturelement homogen. Berücksichtigt man nun den Umstand, dafs auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 46, 49.2, 51.7—57 % Ag Haltepunkte bei 200° auftreten, deren Dauer am gröfsten bei der Konzentration ist, die der Verbindung AgCd entspricht, so mufs gefolgert werden, dafs bei dieser Temperatur eine Reaktion stattfindet, und zwar die Bildung von AgCd. Es ist durch Anlassen bei 180—189° gelungen, den Regulus mit 49 % Ag so weit homogen zu machen, dafs auf den Schliffen die polygonale Struktur zu sehen war.

Die Bildung von AgCd erfolgt demnach nach folgender Reaktion:

$$g + f' \rightleftharpoons \mathrm{AgCd}.$$

Diese Verbindung stellt Kristalle von grauer Farbe dar. Die Untersuchung der Struktur der langsam abgekühlten oder unterhalb 200° angelassenen Reguli ergab, dafs an den Schliffen mit 40.7 bis 44 % Ag primär ausgeschiedene Kristalle γ (Ag_2Cd_3) sichtbar sind, umgeben von den grauen AgCd-Kristallen (Fig. 1—3, Tafel I). In Fig. 3, Tafel I sind die Umrisse der Polygone sichtbar, welche infolge der erwähnten Reaktion im festen Zustande zerfallen sind. Die Grenzen der Polygone sind auch in Fig. 4, Tafel I erkennbar, wo an den Rändern der Polygone die γ-Kristalle sich auszuscheiden begannen. Die Struktur der langsam abgekühlten Legierungen mit 51.8—58.5 % Ag veranschaulichen die Fig. 5 u. 6, Tafel II, wo das helle Strukturelement die Kristalle g und das graue die AgCd-Kristalle darstellt.

4. Auf dem Zweige FE scheiden sich, wie schon erwähnt, γ-Kristalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve fe ändert.

Die gesättigte feste Lösung dieser Gruppe, nämlich e, ändert in dem Mafse wie die Temperatur fällt, ihre Zusammensetzung längs der punktierten Linie et, was daraus ersichtlich ist, dafs z. B. die bei etwa 500° abgeschreckte Legierung mit 33.2 % Ag homogen ist (Polygone sichtbar), bei gewöhnlicher Abkühlung dagegen zeigt ihr Schliff zwei Kristallarten, die an die Kristalle γ (e) und δ (e') erinnern; ebenso ist die Legierung mit 35.4 % Ag, wenn sie bei 450° abgeschreckt ist, völlig homogen; bei gewöhnlicher Abkühlung treten

wiederum dieselben zwei Kristallarten, wie beim Schliffe mit 33.2 % Ag, auf. Die hellen Kristalle stellen die γ-Kristalle dar und die dunkleren die δ-Kristalle (der Gruppe mit einem Silbergehalt von 24.5 bis 31 %); dies läfst sich daraus schliefsen, dafs auf den dunkleren Kristallen Striche zu sehen sind, was für die Gruppe der Legierungen von 24.5—31 % Ag (δ-Gruppe) charakteristisch ist (Fig. 7, Tafel II).

Die Reguli der Legierungen mit 35—39 % Ag sind sehr spröde und lassen sich daher fast gar nicht zersägen. Der Bruch ist rosa gefärbt; dies wurde bei Legierungen von 31—50 % Ag beobachtet; die Farbe ist am intensivsten bei einem Silbergehalt von 39 % (f), d. h. bei der Konzentration, die der Verbindung Ag_2Cd_2 (39.03 % Ag) entspricht. Die Strukturuntersuchung ergab, dafs an den Schliffen der Reguli mit 36, 37, 38 % Ag Polygone zu sehen sind.

5. Bei 578° vollzieht sich die Reaktion: gesättigter Mischkristall e + flüssige Schmelze E ⇄ gesättigtes Mischkristall e'.

Die maximale Dauer der Kristallisation bei dieser Temperatur wurde bei 31 % Ag beobachtet. Die Änderung der Zusammensetzung dieses Kristalles mit der Abnahme der Temperatur wurde nicht genau untersucht; aus diesem Grunde ist die Linie $e's$ punktiert gezogen. Während die Legierungen mit einem Silbergehalt von 34—31 % aus zwei Kristallarten bestehen, sind die Legierungen von 31—24.5 % Ag vollkommen homogen, was auch nach den thermischen Ergebnissen zu erwarten war. Diese Gruppe von Legierungen ist auf dem Diagramme mit dem Buchstaben δ bezeichnet.

6. Die Kristallisation der Legierungen, die 19—24.5 % Ag enthalten, ist durch die Kurven CiD und ChD dargestellt; die erste gibt den Beginn, die zweite das Ende der Kristallisation. Die Abkühlungskurven der den Punkten C und D entsprechenden Legierungen haben dasselbe Aussehen, wie die Abkühlungskurven der reinen Elemente; die intermediären Konzentrationen kristallisieren mit Intervallen (Fig. 3). Was die Mikrostruktur betrifft, so sind an den Schliffen der Reguli mit 24.5—19 % Ag Polygone sichtbar. Der Punkt C entspricht der Verbindung $AgCd_4$, für welche 19.36 % Ag erforderlich ist, der Punkt D der Verbindung $AgCd_3$, für welche 24,24 % Ag erforderlich ist.

Die Kristallisation der Gruppe der Legierungen von 19 % Ag bis zum reinen Cd ist deutlich aus dem Diagramm zu ersehen. Auf der Kurve BC scheiden sich Mischkristalle aus, deren Zusammensetzung sich längs der Kurve Cb ändert; auf der Kurve AB scheiden sich Mischkristalle von der Zusammensetzung Aa aus.

Bei 337° findet folgende Reaktion statt: gesättigter Mischkristall *b* ($AgCd_4$?) + flüssige Schmelze *B* ⇄ gesättigter Mischkristall *a*.

Die Untersuchung der Struktur der Reguli, die bei 330° während einiger Stunden angelassen waren, ergab, dafs die Reguli mit 1 und 3 % Ag hierbei vollkommen homogen die mit 5 % Ag fast homogen geworden sind; dagegen hat bei der Legierung mit 10 % Ag das Anlassen keine Änderung in den Mengenverhältnissen der Kristalle *a* und *b* hervorgerufen. Daraus ist zu schliefsen, dafs dieser gesättigte Mischkristall eine Zusammensetzung zwischen 5 und 10 % Ag hat; nach den thermischen Ergebnissen aber läfst sich die Zusammensetzung zu 7 % Ag bestimmen, da die maximale Dauer der Kristallisation bei 337° eben dieser Konzentration zukommt.

Legierungen, die 7—19 % Ag enthielten, sind inhomogen, wie es auf den Photogrammen der Reguli mit 15.5 % Ag (Fig. 8, Tafel II ersichtlich ist; das weifse Strukturelement stellt die Kristalle *b* ($AgCd_4$?) und das dunkle Element die Kristalle *a* (7 % Ag) dar.

Zusammenfassung.

Auf Grund der thermischen Daten wie auch der mikroskopischen Untersuchung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Ag und Cd mischen sich in flüssigem Zustande in allen Verhältnissen.

2. Ag und Cd bilden in kristallinischem Zustande eine Reihe von festen Lösungen: α, β, γ, δ, ε, η, deren Lücken bei folgenden Grenzkonzentrationen beobachtet wurden: von 7—19 % Ag (von *a* bis *b* auf dem Diagramme), von 31—34 % (von *e'* bis *e*), von 39 bis 43 % Ag (von *f'* bis *f*), von 57—64 % Ag (von *g'* bis *g*).

3. Die Verbindung AgCd bildet sich im festen Zustande bei 200° nach folgender Reaktion:

$$\alpha(g) + \gamma(f') \rightleftarrows AgCd.$$

4. Es sind möglich die Verbindungen $AgCd_4$ (*C*) und $AgCd_3$ (Punkt *D*), die aus demselben Grunde wie bei der Verbindung BrJ[1] angenommen werden können. Auf den Abkühlungskurven der entsprechenden Konzentration fehlen zwar Intervalle, jedoch sind Haltepunkte vorhanden. Die Verbindung $AgCd_3$ ist auch von Maey[2] auf

[1] Meerum Terwogt, *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 203. — Ruer, Metallographie, S. 181—182.

[2] *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1904), 207.

Grund der Bestimmung der spezifischen Volumina angenommen worden.

5. Sehr wahrscheinlich ist die Existenz der Verbindung Ag_2Cd_3. Die dieser Verbindung entsprechenden Reguli sind sehr spröde und rosa gefärbt. Die Verbindung Ag_2Cd_3 beteiligt sich bei der Bildung der γ-Kristalle. Diese Verbindung erinnert sowohl ihrem Typus wie auch ihrer Farbe nach sehr an die von einem von uns,[1] wie auch von PUSCHIN und MAXIMENKO[2] ermittelte Verbindung Ag_2Zn_3 und an die von TAFEL[3] nachgewiesene Verbindung Cu_2Zn_3.

6. Die gesättigten Mischkristalle g' (57 % Ag) und g (64 % Ag) sind ihrer Zusammensetzung nach den Verbindungen Ag_3Cd_2 (59.02 % Ag) und Ag_2Cd (65.7 % Ag), von KIRKE-ROSE ermittelten, sehr nahe. Während die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles g' sich mit der Abnahme der Temperatur ändert, bleibt die Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles g konstant.

7. Der Schmelzpunkt von Cd wird durch Zusatz von Ag, nicht wie KIRKE-ROSE angenommen hat, erniedrigt, sondern erhöht.

Nachdem unsere Arbeit beendigt und zum Druck vorbereitet war, erschien eine vorläufige Mitteilung von BRUNI und QUERCIGH über dieselben Legierungen.[4] Ihre Schlufsfolgerungen weichen von den unseren hauptsächlich bezüglich der Legierungen, die 19 bis 100 % Ag enthalten, ab. Während nach Angaben von BRUNI und QUERCIGH Legierungen von 19—100 % Ag eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden, geht aus unseren Beobachtungen hervor, dafs in dem betreffenden Gebiete drei Lücken existieren müssen.

Diese Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Laboratorium der Charkower Universität ausgeführt. Herrn Professor TIMOFEJEFF, der uns die Mittel des Laboratoriums zur Verfügung gestellt hat, sprechen wir unseren besten Dank aus.

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **48** (1906), 347.
[2] *Journ. russ. phys.-chem. Ges.* **41** (1909), 500.
[3] *Metallurgie* **5** (1908), 383.
[4] *Z. anorg. Chem.* **68** (1910), 198.

Charkow (Russland), Phys.-chem. Laboratorium der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1910.

Umsetzungen von Merkurochlorid.

Von

W. Herz.

Vor kurzem habe ich über die Gleichgewichte berichtet, welche bei der Einwirkung von Kalilauge auf Merkurihaloide entstehen.[1] Ich habe jetzt einige weitere Versuche analoger Art mit Merkurochlorid angestellt.

Merkurochlorid reagiert mit Kalilauge nach der Gleichung:

$$Hg_2Cl_2 + 2KOH \rightleftharpoons Hg_2O + H_2O + 2KCl.^2$$

Das Gleichgewicht kann in der Weise studiert werden, dafs überschüssiges Quecksilberchlorür mit Kalilauge verschiedener Konzentration bei 25° längere Zeit geschüttelt wird, und in der über dem Bodenkörper stehenden Lösung das freie Alkali mit titrierter Säure bei Gegenwart von Phenolphtalein zur Bestimmung gelangt.

Merkurochlorid mit Kalilauge 2.21 normal.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

0.33 Millimole KOH
21.77 „ KCl

Merkurochlorid mit Kalilauge 1.105 normal.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

0.18 Millimole KOH
10.87 „ KCl

Merkurochlorid mit Kalilauge 0.552 normal.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

0.09 Millimole KOH
5.43 „ KCl.

[1] *Z. anorg. Chem.* **68**, 165.

[2] Zitiert nach Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie.

Der obigen Umsetzungsgleichung würde die Konstante

$$\frac{[KOH]^2}{[KCl]^2} = k \text{ oder } \frac{[KOH]}{[KCl]} = k_1$$

entsprechen. Die für k_1 berechneten Werte sind in der Reihenfolge der Versuche

0.0152
0.0166
0.0166.

Eine ähnliche Gleichgewichtsstudie bietet sich bei der Einwirkung von Natriumkarbonatlösung auf Merkurochlorid dar. Die Umsetzungsgleichung lautet

$$Hg_2Cl_2 + Na_2CO_3 = Hg_2CO_3 + 2NaCl.$$

Das gebildete Merkurokarbonat zerfällt dann weiter unter Kohlendioxydabspaltung.[1]

Die Gleichgewichtsversuche gestalten sich analog den eben beschriebenen, nur dafs die Titration der im Gleichgewicht befindlichen Karbonatmenge bei Gegenwart von Methylorange als Indikator ausgeführt wird.

Merkurochlorid mit Na_2CO_3-Lösung 1.170 normal.[2]

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

10.44 Millimole Na_2CO_3
2.52 „ NaCl

Merkurochlorid mit Na_2CO_3-Lösung 0.677 normal.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

5.84 Millimole Na_2CO_3
1.86 „ NaCl

Merkurochlorid mit Na_2CO_3-Lösung 0.455 normal.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

3.70 Millimole Na_2CO_3
1.70 „ NaCl

Merkurochlorid mit Na_2CO_3-Lösung 0.228 normal.

---

[1] Zitiert nach Treadwell, Lehrb. d. analyt. Chemie.
[2] Bezogen auf Mole Na_2CO_3.

In 10 ccm der Gleichgewichtslösung sind

1.72 Millimole Na_2CO_3
1.12 „ NaCl.

Der zugehörigen Umsetzungsgleichung entspricht die Konstante des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[Na_2CO_3]}{[NaCl]^2}.$$

Die Ausrechnung der Quotienten liefert in der Reihenfolge der Versuche

1.65
1.69
1.30
1.38

Auch diese Werte können für befriedigend konstant angesehen werden, besonders wenn man berücksichtigt, dafs alle Versuchsfehler infolge des im Quotienten stehenden Quadrats hierbei verstärkt in die Rechnung eingehen.

Versuche, die analogen Gleichgewichte mit Merkurojodid zu studieren, hatten keinen Erfolg, da die Endzustände der Umsetzung sehr weit nach der Merkurojodidseite zu liegen.

Breslau, Pharmazeutisches Institut der Universität, 9. Februar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1911.

Fig. 1.

40,7% Ag + 59,3% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

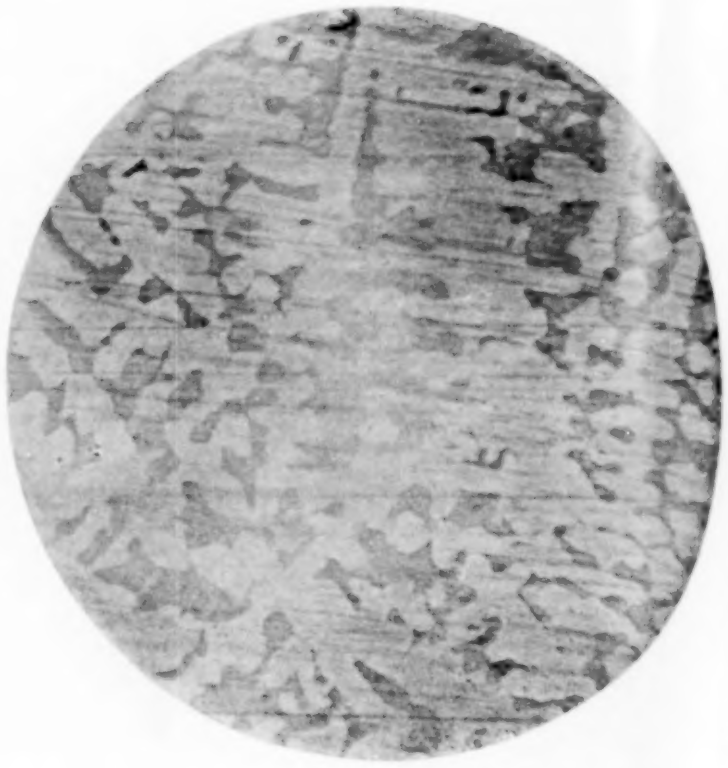


Fig. 2.

58,5% Ag + 41,5 % Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
180 fache Vergrößerung
abgeschreckt bei 390°

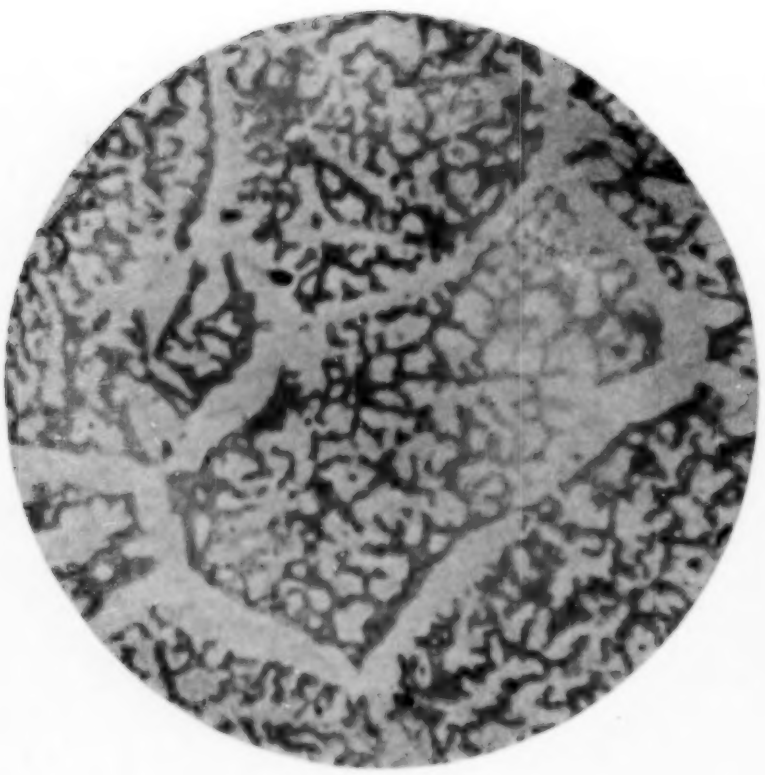


Fig. 3.

41% Ag + 56% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

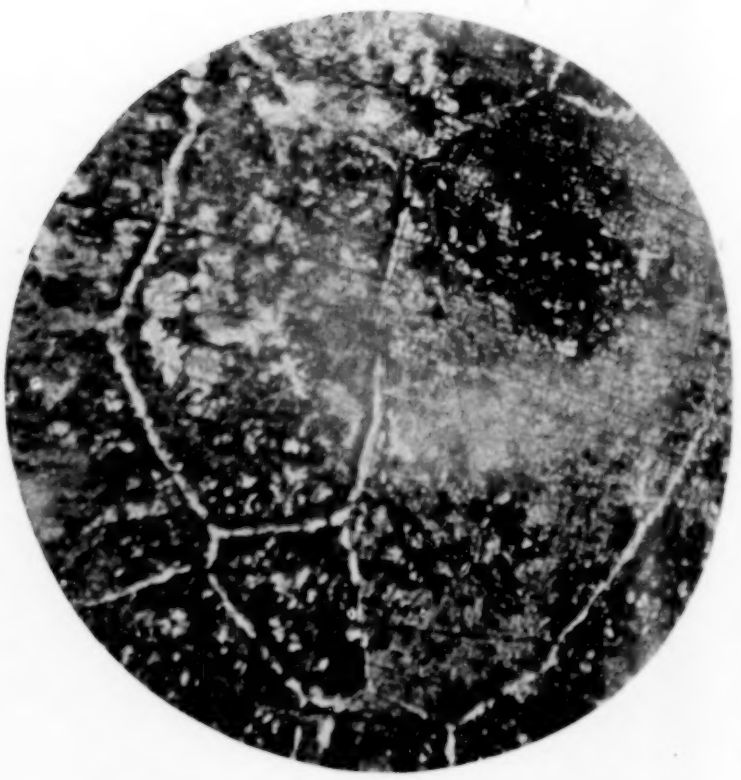


Fig. 4.

46,9% Ag + 53,1% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung

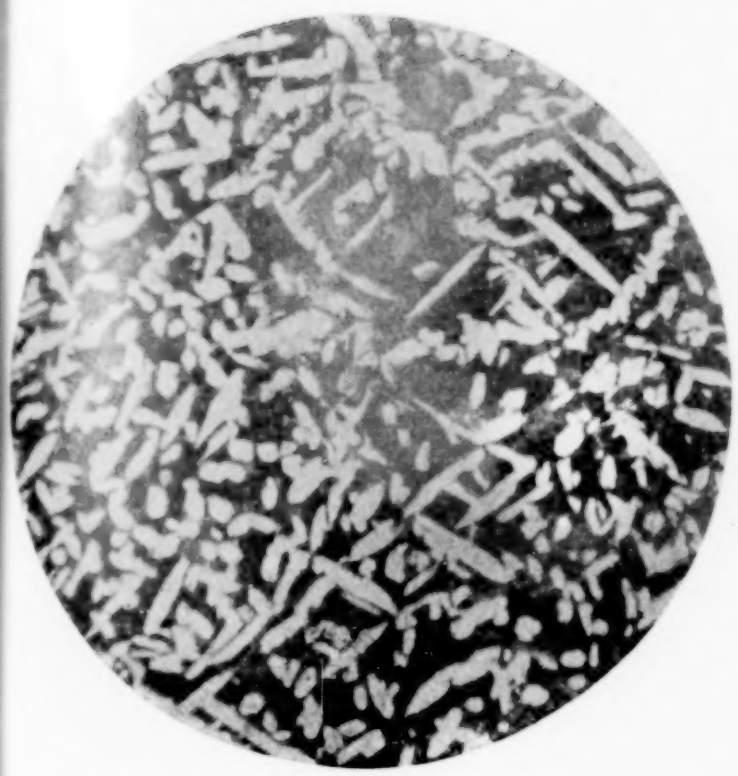


Fig. 5.
51,8% Ag + 48,2% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung
langsam gekühlt

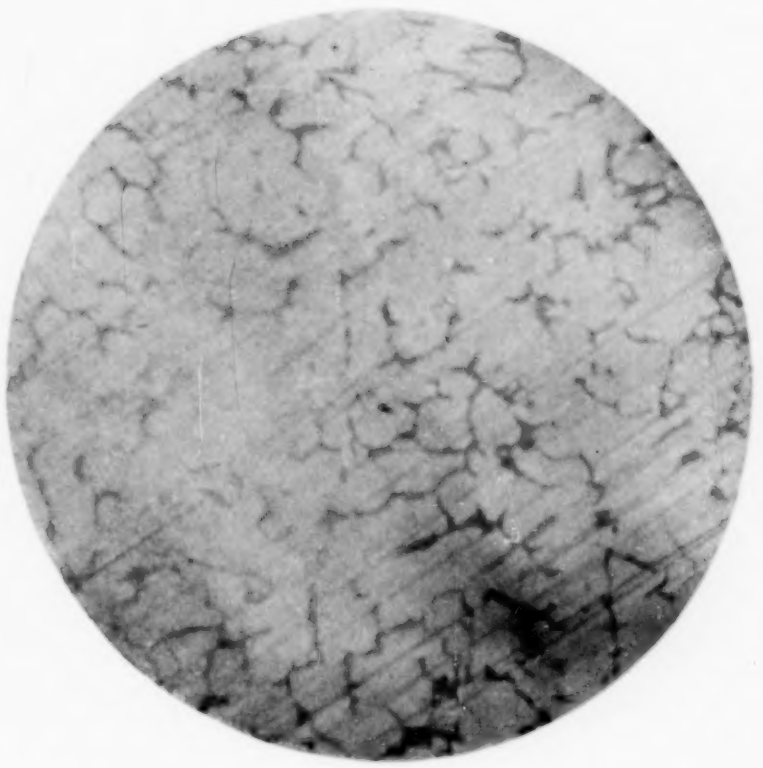


Fig. 6.
58,5% Ag + 41,5% Cd
geätzt mit HNO_3 (1:5)
70 fache Vergrößerung
langsam gekühlt

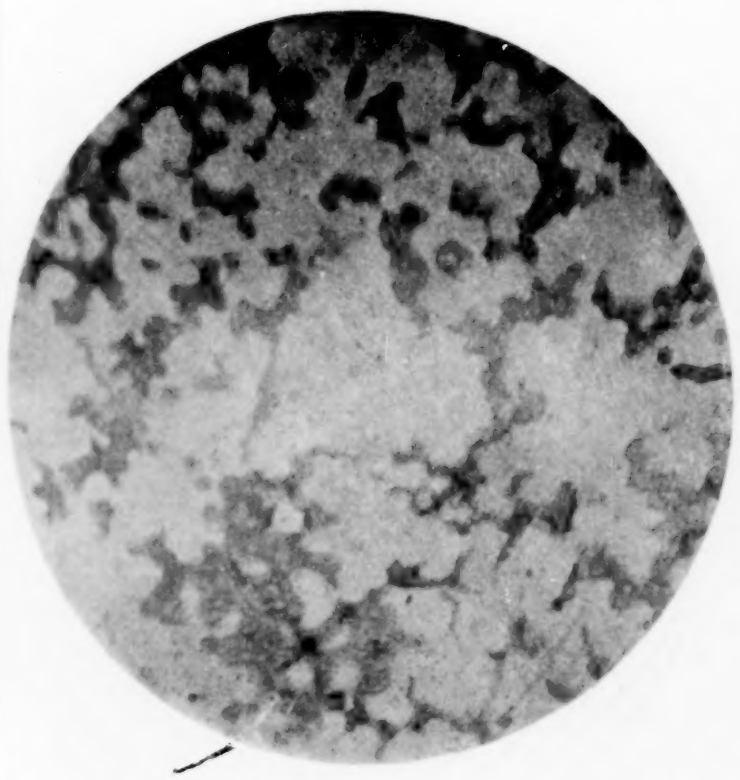


Fig. 7.
35,4% Ag + 64,6% Cd
geätzt mit HNO_3
70 fache Vergrößerung

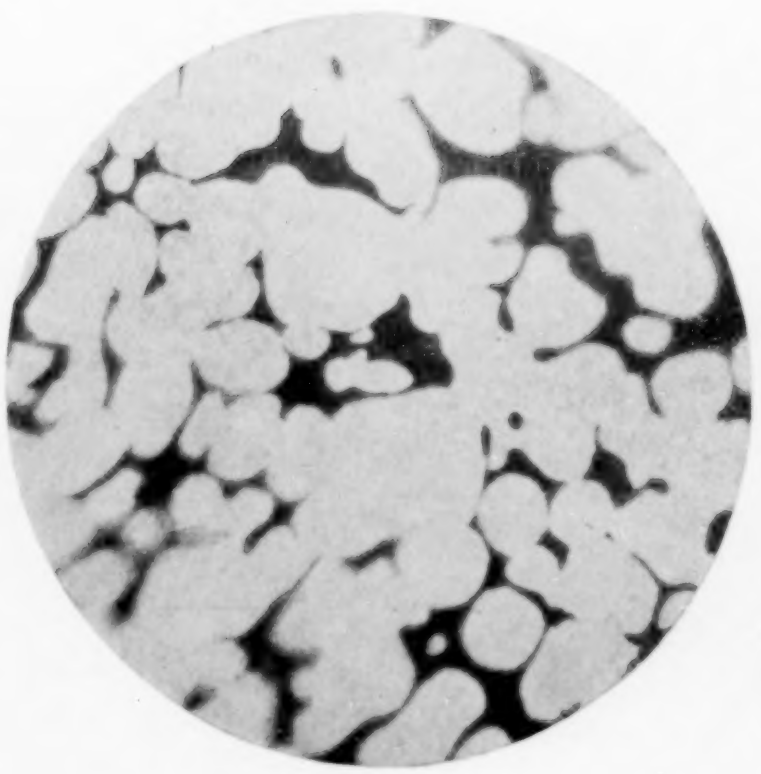


Fig. 8.
15,5% Ag + 84,5% Cd
geätzt mit verdünnter HCl
180 fache Vergrößerung

Eine neue Methode zur quantitativen Fluorbestimmung.

Von

Gunnar Starck.

Bei einer Untersuchung über ammoniakalische Verbindungen mit Fluor im Komplex machte sich bei mir das Bedürfnis einer schnellen Fluorbestimmungsmethode dringend geltend. Keine der geläufigen Methoden erfüllt nur annähernd die Forderung zugleich bequem und exakt zu sein. Die einzige Fällungsmethode, mit Calciumchlorid in alkalischer Lösung, ist schon von anderer Seite[1] mit Recht verworfen worden. Die Destillationsmethoden, obgleich bessere Resultate gebend, sind ziemlich zeitraubend, besonders wenn eine gröfsere Anzahl Bestimmungen auszuführen sind.

Da es sich bei mir in erster Linie um löslichen Fluorverbindungen handelte, habe ich mich bemüht, eine neue Fällungsmethode zu finden. Ich fand auch bald ein Fluorid, das in bezug auf Schwerlöslichkeit, leichte Filtrierbarkeit usw. ziemlich hohen Anforderungen zu entsprechen schien. Dasselbe ist eine zuerst von Berzelius[2] dargestellte Verbindung zwischen Blei, Fluor und Chlor, PbFCl, die man durch Fällen von Natriumfluorid mit überschüssiger Bleichloridlösung erhält. Später ist dieselbe von Fonzes-Diacon[3] erwähnt worden, näher untersucht aber nicht.

Wird die neutrale Lösung eines Fluorides mit überschüssiger, nahe gesättigter Bleichloridlösung versetzt, so fällt obige Verbindung als weifser Niederschlag aus. Derselbe ist sehr schwer und setzt sich schnell ab. Die Zusammensetzung der bei 140—150° getrockneten Substanz ist, durch Bestimmung des Chlors ermittelt,

%	Berechnet:	Gefunden:	
Pb	79.18	—	
F	7.26	—	
Cl	13.56	13.58	13.55

Die Fällung ist aufserordentlich leicht filtrierbar, ja, stellt eine in dieser Hinsicht vollkommen ideale Substanz dar. Die Brauch-

[1] Seemann, *Zeitschr. analyt. Chem.* **44** (1905), 343.

[2] Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl., Bd. 4, S. 497.

[3] *Bull. soc. chim.* [3] **17** (1897), 346—348.

barkeit für den angegebenen Zweck hängt also nur von der Löslichkeit in Wasser und anderen Solvenzien ab.

Die folgenden Angaben der Löslichkeit von PbFCl in Wasser, Bleichloridlösungen, Salzsäure und Essigsäure sind einer später zu veröffentlichenden, gröfseren Arbeit entnommen, worin die Verbindungen von Bleifluorid mit Bleichlorid, -bromid und -jodid ausführlich behandelt werden.[1]

Tabelle 1.

100 g Wasser lösen

bei 0°	18°	25°	100°
0.0211	0.0325	0.0370	0.1081 g PbFCl
0.0807	0.1241	0.1415	Millimole PbFCl

Tabelle 2.

Löslichkeit in Bleichloridlösungen, Äq.-Normal. = N.

Temp. in °	N	100 ccm lösen	Bemerkung:
18	0.0100	0.0020 g PbFCl	Als Differenz von zwei grofsen Zahlen können diese Ziffern keine grofse Genauigkeit beanspruchen
18	0.0195	0.0016 „	
18	0.0495	0.0002 „	
25	0.00996	0.0030 „	
25	0.0195	0.0008 „	
25	0.0392	0.0005 „	

Tabelle 3.

Löslichkeit in Salzsäure und in Essigsäure, Äq.-Normal. = N, bei 25°.

	N	100 ccm lösen						
HCl	0.0535	0.0758 g PbFCl	aus	gefund.	0.0817 g	$PbCl_2$	ber.
	0.1069	0.1006 „	„	„	0.1085	„	„
CH_3CO_2H	0.0518	0.0512 „					
	0.1055	0.0561 „					

Die aus der Essigsäurelösung ausgeschiedene Trockensubstanz ist PbFCl, wie durch Abrauchen mit HCl bewiesen wurde, wobei 0.0550 (bzw. 0.0605 g) $PbCl_2$ statt 0.552 (bzw. 0.0605) g $PbCl_2$ erhalten wurden.

Aus den Tabellen wird ersichtlich, dafs die Löslichkeit in Wasser nicht unbeträchtlich ist; durch kleine Mengen von Salz- oder Essigsäure wird dieselbe noch mehr erhöht; in Bleichlorid-

[1] Es sind Abkühlungskurven der geschmolzenen Mischungen von PbF_2 mit $PbCl_2$, bzw. $PbBr_2$ und PbJ_2, aufgenommen, Löslichkeiten und Dissoziationsverhältnisse untersucht usw.

lösungen, selbst ganz verdünnte, ist die Substanz dagegen praktisch unlöslich. Bei der Ausfällung von Fluor nach dieser Methode mufs deshalb ein grofser Überschufs an fast gesättigter Bleichloridlösung zur neutralen Lösung gesetzt werden, beim Filtrieren mufs Bleichloridlösung zum Aufspülen des Niederschlages angewandt und nur zuallerletzt reines Wasser zur Verdrängung des Bleichlorids benutzt werden. Nach diesem Prinzip sind eine grofse Anzahl Bestimmungen von Fluor in Fluornatriumlösungen mit durchgehendem Erfolg ausgeführt worden.

Im einzelnen wurde dabei folgendermafsen gearbeitet. Eine abgemessene Lösung von Natriumfluorid, die zwecks der Aufbewahrung in Glasgefäfsen etwas alkalisch gemacht worden war, wurde mit verdünnter (etwa $^1/_{10}$-norm.) HCl vorsichtig neutralisiert (Phenolphtalein) und dann in der Kälte mit einem grofsen Überschufs von bei Zimmertemperatur gesättigter Bleichloridlösung versetzt. Für 50 ccm Lösung, enthaltend ca. 0.1 g NaF, wurden dabei etwa 200 ccm Bleilösung verwendet, für andere Mengen entsprechend weniger oder mehr. Wegen der Hydrolyse des Bleichlorids schlägt die Reaktion dabei in schwach sauer um, was ohne Belang ist. Nach einigem Stehen (gewöhnlich über Nacht) wird abfiltriert. Zum Aufnehmen der Fällung habe ich Neubauertiegel aus Platin oder Porzellan,[1] gewöhnliche Goochtiegel mit Asbestfilter oder endlich Filtrierröhrchen aus Normalglas mit Glaswolle-Asbestpackung, alle gleich gut, benutzt.[2] Der gesamte Niederschlag wird mit nicht ganz gesättigter Bleichloridlösung aufs Filter gebracht, dann einigemal mit Bleichloridlösung gewaschen, endlich das Bleichlorid durch 3—4 maliges Waschen durch reines Wasser verdrängt. Der Niederschlag wird bei 140 bis 150° 2 Stunden getrocknet und ist dann rein.

Wie gesagt, sind eine grofse Anzahl, etwa 200, Fluorbestimmungen nach dieser Methode ausgeführt worden. Mit wenigen Ausnahmen sind dieselben richtig ausgefallen. Als Beleg mögen nur folgende, von mir ausgeführten Bestimmungen angeführt werden, die in je 25 ccm einer von meinem Assistenten durch Einwägen reinsten Fluornatriums dargestellten Lösung — mir von vornherein unbekannt — vorgenommen wurden.

---

[1] De Vries, *Chem. Centrbl.* **1909** II, 2058.

[2] Nach jeder Bestimmung mufs der Niederschlag aus dem Tiegel entfernt werden. Der gröfste Teil kann leicht herausgeklopft werden, der Rest wird mit heifsem Wasser + etwas Salzsäure gelöst.

Tabelle 4.

PbFCl		Diff.		Fluor			% F in NaF		
gef.	ber.	g	%	gef.	ber.	Diff.	gef.	ber.	Diff.
0.4268	0.4259	+0.0009	0.21	0.0310	0.0309	+0.0001	45.34	45.24	+0.10
0.4290		+0.0031	0.73	0.0312		+0.0003	45.58		+0.34
0.4239		−0.0020	0.47	0.0308		−0.0001	45.04		−0.20
0.4258		−0.0001	0.02	0.0309		0.0000	45.24		±0
0.4230		−0.0029	0.68	0.0307		−0.0002	44.94		−0.30
0.4269		+0.0010	0.23	0.0310		+0.0001	45.35		+0.11
0.4302		+0.0043	1.00	0.0313		+0.0004	45.70		+0.46
0.4279		+0.0020	0.47	0.0311		+0.0002	45.46		+0.22
0.4289		+0.0030	0.71	0.0312		+0.0003	45.57		+0.33
0.4301		+0.0042	0.99	0.0313		+0.0004	45.70		+0.46
0.4243		−0.0016	0.38	0.0308		−0.0001	45.08		−0.16
0.4261		+0.0002	0.05	0.0309		0.0000	45.27		+0.03
0.4242		−0.0017	0.40	0.0308		−0.0001	45.07		−0.17
0.4268		+0.0009	0.21	0.0310		+0.0001	45.34		+0.10
0.4240		+0.0019	0.45	0.0308		−0.0001	45.05		−0.19
0.4234		−0.0025	0.59	0.0308		−0.0001	44.99		−0.25
0.4236		−0.0023	0.54	0.0308		−0.0001	45.01		−0.23

Die Übereinstimmung ist befriedigend. Es unterliegt keinem Zweifel, dafs sich dieselbe noch weiter treiben läfst, wie tatsächlich in anderen von uns ausgeführten Serien der Fall war. Da der Niederschlag 14 mal schwerer als die gesuchte Fluormenge ist, so darf letztere nicht sehr grofs genommen werden (höchstens 7 cg); andererseits werden auch beträchtliche, absolute Gewichtsdifferenzen im Niederschlag bei Umrechnung auf Fluor kolossal herabgesetzt.

Anstatt den Niederschlag als solchen zu wägen, kann man ihn auflösen und das darin enthaltene Chlor gravimetrisch oder titrimetrisch (nach VOLHARD) bestimmen. Über Versuche mit einer gravimetrischen Chlorbestimmung berichtet folgende Tabelle. Der Niederschlag, auf Papierfilter genommen und mit kaltem Wasser vorsichtig gewaschen, wurde mit heifsem Wasser, unter Mitwirkung von einigen Kubikzentimeter verdünnter Salpetersäure in ein Becherglas gespült und AgCl in gewöhnlicher Weise ausgefällt.

Endlich kann man mit einer bekannten Bleichloridmenge fällen, zum bestimmten Volum verdünnen und nicht ausgefälltes Chlor in einem aliquoten Teil der Lösung bestimmen. Diesbezügliche Versuche sind gemacht; die Fehlerquellen sind aber dabei ziemlich grofs, und die Resultate können sich den oben angeführten nicht

Tabelle 5.

AgCl		
gef.	ber.	Diff.
0.0714	0.0714	0.0000
719		+0.0005
716		+0.0002
717		+0.0003
704		−0.0010
0.1794	0.1785	+0.0009
1796		+0.0011
1793		+0.0008
1796		+0.0011
0.3544	0.3570	−0.0026
3557		−0.0013
3554		−0.0016
3564		−0.0006

an die Seite stellen. Diese Art der Ausführung könnte indessen von Bedeutung sein in Fällen, wo neben Fluor Anionen anwesend sind, die auch Blei ausfällen. Diese Aufgabe ist im Angriff genommen.

Der weitere Ausbau der Methode, die Übertragung derselben auf die praktische Fluorbestimmung in Mineralien, die Trennung des Fluors von anderen Anionen, insbesondere von Kieselsäure, die Analyse von Flufsspat usw. werden dem Verfasser vorbehalten.

Den Herren Studierenden E. Grubb und E. Ericsson, die mir bei der Untersuchung behilflich waren, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Stockholm, Analytisches Laboratorium der Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Dezember 1910.

Die binären und ternären Legierungen von Cadmium, Wismut und Blei.

Von

William Edward Barlow.[1]

Mit 11 Figuren im Text.

Die ternären und quaternären Legierungen von Blei, Wismut, Cadmium und Zinn besitzen besonderes Interesse wegen ihrer ausgedehnten praktischen Anwendung als leicht schmelzbare Legierungen und als Lagermetalle. Von den vier möglichen ternären Reihen ist die eine, nämlich die Blei-Wismut-Zinnreihe, nach Konstitution und physikalischen Eigenschaften eingehend von Charpy untersucht worden.[2] Zwei andere, nämlich die Zinn-Cadmium-Blei- und die Zinn-Cadmium-Wismutreihe sind ihrer Konstitution nach von Stoffel[3] studiert worden. Die folgende Arbeit beschäftigt sich mit der Konstitution der verbleibenden ternären Reihe, nämlich der Blei-Wismut-Cadmiumlegierungen. Bei der Aufnahme dieser Untersuchung war meine Absicht, die Fundamentaldaten, welche für die systematische Untersuchung über die Konstitution der quaternären Legierungen dieser vier Metalle erforderlich sind, zu vervollständigen.

Die thermische Prüfung und Darstellung dieser ternären Reihen beruht selbst in erster Linie auf einer genauen Kenntnis der Zustandsdiagramme der drei binären Reihen: Blei-Wismut, Blei-Cadmium und Cadmium-Wismut. Aus Gründen, die unten angegeben sind, hielt ich es für notwendig oder wenigstens für ratsam, von neuem die Diagramme für zwei dieser binären Verbindungen zu bestimmen.

Versuchsmethoden und Vorsichtsmafsregeln.

Die von mir benutzten Metalle enthielten die folgenden Verunreinigungen:

---

[1] Aus dem *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), Nr. 11 ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] „Contribution à l'étude des alliages", Paris 1901, p. 200.

[3] *Z. anorg. Chem.* **53**, 137.

Blei	0.0002%	Eisen,	
Cadmium . .	0.004 „	„	Spur Arsen.
Wismut . . .	0.002 „	„	„ „

Die für die Aufnahme einer Abkühlungslinie benutzte Gewichtsmenge der Legierung belief sich in jedem Falle auf 40 g. Die gewogenen Metalle wurden in einem kleinen Battersea-Goldschmelztiegel unter Paraffin oder in einem Strom von Kohlendioxyd zusammengeschmolzen, und das Gemisch wurde sorgfältig durchgerührt und in eine saubere Messingform gegossen. Kleine Stücke wurden dann von jeder einzelnen Mischung den festen Legierungen entnommen und später zum Impfen verwendet. In einigen Fällen wurde die zum Impfen zu verwendende Legierung aus der gut gerührten geschmolzenen Legierung mit der Pipette entnommen.

Der Apparat für die Aufnahme der Abkühlungslinie bestand aus einem kleinen Batterseatiegel, der auf Asbest in einem Graphittiegel stand, welcher wiederum in ein Gemisch von Sand und Kieselguhr in einem Eisenblechgefäfs eingebettet war. Die Dicke der wärmeisolierenden Materialien, die notwendig sind, um eine geeignete Abkühlungsgeschwindigkeit zu erzielen, wurde durch einige vorläufige Versuche bestimmt. Die vorher hergestellte Legierung wurde unter Paraffin in einem kleinen Tiegel in einem besonderen Gestell geschmolzen, dann bettete man den Tiegel sorgfältig in den Asbest ein, wärmte Rührer und Thermometer an, brachte dann den zusammengesetzten Tiegel mit Metall unter Thermometer und Rührer und hob ihn gerade soweit, bis die Thermometerkugel den Boden des Tiegels berührte. Das äufsere Eisengefäfs erhitzte man dann, bis die Legierung einige Grade oberhalb ihres ersten (oberen) Erstarrungspunktes sich befand. Dann entfernte man die Flamme. Die Temperatur stieg weiter an, bis die Legierung geschmolzen und gewöhnlich 20 bis 30° über ihren Schmelzpunkt erhitzt war. Dann setzte man den Rührer in Bewegung und liefs den Apparat auf einen geeigneten Punkt vor dem Beginn der Beobachtungen abkühlen. Bei dieser Anordnung war es nicht notwendig, irgend etwas anderes als den kleinen (inneren) Tiegel zu handhaben, und es fand sich, dafs die Abkühlungsgeschwindigkeit zwischen den Haltepunkten nur sehr wenig bei den einzelnen Beobachtungen während der ganzen Untersuchung wechselte.

Sowohl meine eigenen ersten Versuche wie auch die früher veröffentlichten Arbeiten anderer Forscher überzeugten mich, dafs

es eine schwierige Sache ist, ganz die Unterkühlung zu vermeiden, und dafs überdies die hieraus entspringenden Fehler unter gewissen Bedingungen sehr grofs sein können. Deswegen trug ich besonders dafür Sorge, dafs wirksam gerührt wurde, und dafs systematisch in bestimmten Zeiträumen Impfung stattfand. Das Rühren erfolgte mit einem an seinem unteren Ende kreisförmig gebogenen Glasstab, der das Thermometer umschlofs. Der Rührer wurde mit regulierbarer Kraft vertikal auf- und abbewegt mit Hilfe einer Klingelwerkanordnung, deren Einzelheiten ich den Interessenten gern mitteile. Der Rührer war so gebaut, dafs er automatisch anhielt, sobald die Legierung während des Abkühlens entschieden breiig wurde. Hierdurch behielt der Beobachter beide Hände frei für andere Arbeiten.

Beginnend bei einer Temperatur von 5 oder 6° oberhalb des erwarteten Erstarrungspunktes der Legierung wurden kleine Mengen der kalten Legierung alle 15 Sekunden in den Tiegel geworfen, und dieses Impfen setzte man fort, solange noch wirksames Rühren stattfand. Die Ergebnisse sind so zufriedenstellend, dafs in Fällen, wo der erste und zweite Erstarrungspunkt nahe zusammenfallen, Unterkühlung beim zweiten Haltepunkte fast immer vermieden wurde; wenn die Legierung zu zähe war, um bei der Temperatur des zweiten oder dritten Haltepunktes noch gerührt werden zu können, fand fast immer eine Unterkühlung statt.

Die Temperatur wurde jede 15 Sekunden mit Hilfe eines Ablesefernrohres abgelesen, das in solcher Entfernung aufgestellt war, dafs der Beobachter noch an den Tiegel reichen konnte, um zu impfen. Das Thermometer hing in einem weiten Glasrohr, das nahe bis an den Tiegelrand reichte, so dafs es möglich war, jeden Teil des Quecksilberfadens zu sehen und Fehler zu vermeiden, die durch plötzlichen Luftzug gegen den herausragenden Thermometerteil verursacht wurden. Die Thermometer wurden geeicht beim Erstarrungspunkt von Blei (327°) und von Zinn (232°), und aufserdem wurden sie direkt verglichen mit einem (bis 560° reichenden) Thermometer, das von der physikalisch-technischen Reichsanstalt am 2. August 1909 geeicht war. Die Korrektur für den herausragenden Faden bestimmte man an jedem Thermometer durch direkte Beobachtung von dessen Mitteltemperatur unter denselben Bedingungen, die bei der Aufnahme einer Abkühlungskurve herrschten; zu dem abgelesenen Werte addierte man die Korrektur $n(T-t)/6300$, worin n die Länge des herausragenden Fadens in Graden, T die gemessene

Temperatur und t die Mitteltemperatur des herausragenden Fadens bedeutet. Diese Messungen wurden zweimal für jedes Thermometer ausgeführt; bis etwa 220° war die Übereinstimmung für die beiden Korrekturreihen sehr gut, von 220—330° benutzte man das Mittel der beiden Resultate als Korrektur.

Die binären Systeme.

a) Blei-Cadmiumlegierungen.

Die Erstarrungspunktskurve dieser Reihe ist zum Teil von A. Kapp,[1] zum Teil von Heycock und Neville,[2] zum Teil von Stoffel[3] bestimmt worden. Stoffels Angaben über Kapps Resultate stimmen nicht überein mit der mitgeteilten Kurve. Ich konnte nicht Kapps Dissertation nachlesen, und da es aufserdem ratsam schien, eine vollständige Bestimmungsreihe von einem Beobachter zu haben, die mit identischen Metallen und auch sonst identischen Bedingungen aufgenommen war, so habe ich die thermische Untersuchung wiederholt, deren Ergebnisse in Tabelle 1 und Fig. 1 wieder-

Tabelle 1.

Die Blei-Cadmiumreihe (Barlow).

Leg.-Nr.	Prozentische Zusammensetzung Gewichts-% Pb	Gewichts-% Cd	Atom-% Pb	Atom-% Cd	Temp. d. 1. Haltepunktes	Temp. der eutekt. Kristallisation	Dauer d. eutekt. Erstarrung in Einheiten von 15 Sek.
*	100.0	0	100.0	0	327.0	—	—
a	90.0	10.0	83.01	16.99	271.0	246.5	10.0
k	85.0	15.0	75.45	24.55	252.0	245,6	17.0
m	83.5	16.5	73.30	26.70	249.2	247.3	18.5
j	82.0	18.0	71.18	28.82	248.4	247.3	21.0
b	80.0	20.0	68.46	31.54	253.5	247.3	19.0
c	70.0	30.0	55.87	44.13	265.0	247.1	15.0
d	60.0	40.0	44.88	55.12	272.6	247.2	11.0
e	50.0	50.0	35.18	64.82	275.5	245.6	10.0
f	40.0	60.0	26.56	73.44	278.4	245.6	8.5
g	30.0	70.0	18.87	81.13	281.6	246.2	6.0
h	20.0	80.0	11.95	88.05	290.2	246.8	4.0
i	10.0	90.0	5.69	94.31	301.0	245.6	1.75
*	0.0	100.0	0.00	100.0	320.7	—	—

[1] Dissertation, Königsberg 1901.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **61** (1892), 888.

[3] *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 137.

gegeben sind. Die Lage des eutektischen Punktes wurde nach Tammanns Verfahren durch thermische Analyse bestimmt, indem man die Dauer der eutektischen Erstarrung bei allen zwölf untersuchten Legierungen mafs, diese Zeiten vertikal unter die entsprechenden Legierungen auftrug und die Kurven mit freier Hand bis zum Schnitt verlängerte. Indem man in jedem Fall gleiches

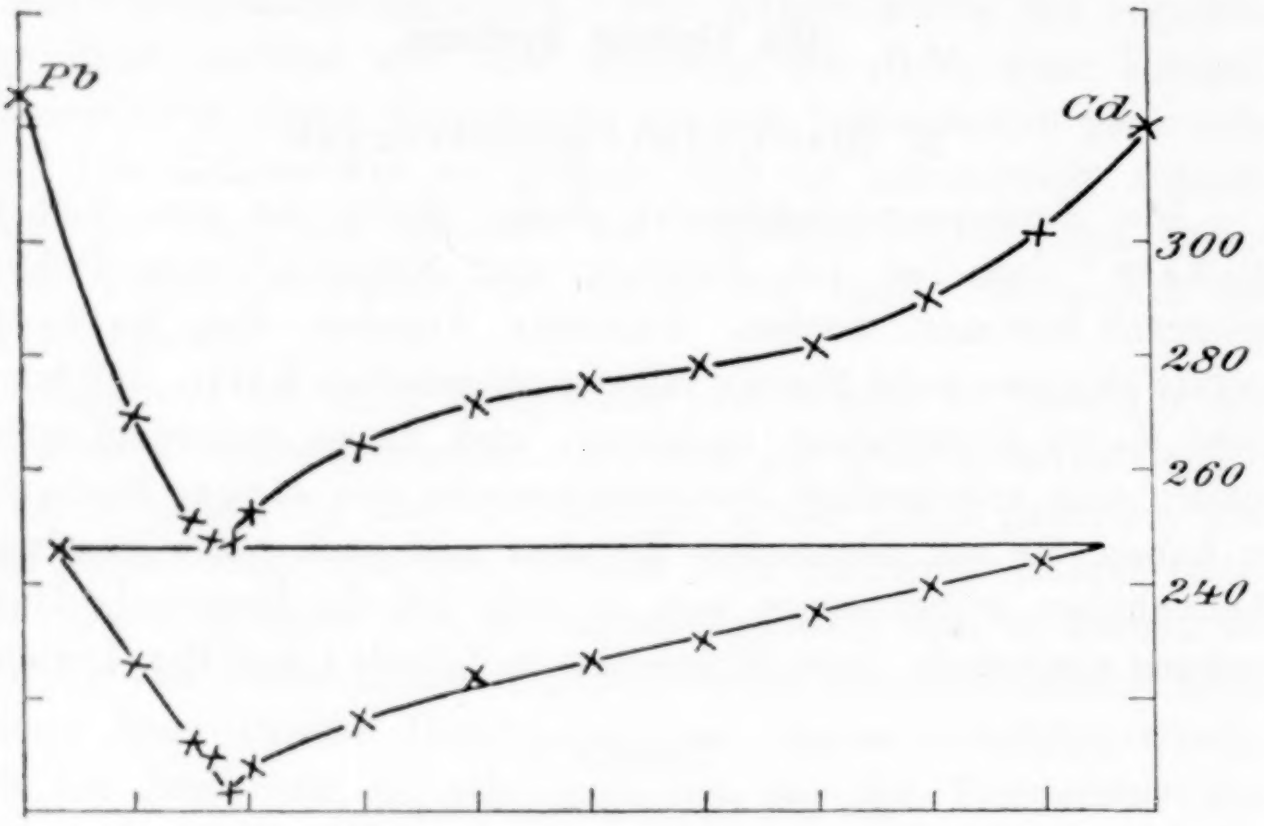


Fig. 1.

Pb-Cd (Gewichtsprozente Barlow).

Gewicht der Legierung und gleiche Abkühlungsbedingungen benutzte, werden die gemessenen Zeiten proportional den in den verschiedenenen Legierungen vorhandenen Mengen des Eutektikums.

Die freihändige Verlängerung der oberen Kurven weist auf eine eutektische Zusammensetzung von 82.6 Gewichtsprozent Blei und 17.4 Gewichtsprozent Cadmium. Dies entspricht 72.04 Atomprozenten Blei. Die verlängerten Zeitkurven schneiden sich bei ungefähr 82 Gewichtsprozent Blei.

(Ich habe absichtlich bei der Konstruktion der Diagramme Gewichtsprozente benutzt, da ich der Meinung bin, dafs diese Methode trotz gewisser Bedenken die Möglichkeit gibt, ein Gedankenbild der Beziehungen leichter zu bilden als bei Anwendung von Atomprozenten. Für alle wichtigen Punkte jedoch habe ich die Zahlen für Atomprozente hinzugefügt.)

Den Erstarrungspunkt des Eutektikums habe ich nach den Legierungen *m*, *j*, *b*, *c*, *d* zu 247.3° angenommen. Die anderen

Legierungen (die weiter von der eutektischen Zusammensetzung entfernt lagen) waren alle schwach unterkühlt. Das Resultat stimmt gut mit dem von KAPP — 249° — überein.

An der Cadmiumseite deutet die aus den Erstarrungszeiten konstruierte Kurve auf eine geringe Löslichkeit von Blei in festem Cadmium. Auf der Bleiseite beträgt die Grenze der Mischbarkeit ungefähr 3 Gewichtsprozent Cadmium. HERSCHKOWITSCH fand durch Messung elektromotorischer Kräfte von Blei-Cadmiumlegierungen, dafs Cadmium mit Blei bis etwa zu 4 Atomprozent Cadmium Mischkristalle bildet. Dies bedeutet etwa 2.3 Gewichtsprozente.

Die Zeiten wurden gemessen aus den auf Koordinatenpapier gezeichneten Abkühlungskurven und sind wiedergegeben in Einheiten von 15 Sekunden. Der Fehler ist wahrscheinlich geringer als eine Zeiteinheit in jedem Falle.

b) Blei-Wismutlegierungen.

Die Erstarrungspunktskurve ist bestimmt worden von KAPP und CHARPY. Sie findet sich im oberen Teile von Fig. 2 in Gewichtsprozenten. Der eutektische Punkt liegt bei 56.5 Atomprozenten Wismut (56.6 Gewichtsprozenten Wismut) und 125° C. Die Unregelmäfsigkeit der Kurve auf der Bleiseite führte mich zur Wiederholung der thermischen Analyse mit den in Tabelle 2 und den im unteren Teil von Fig. 2 aufgeführten Ergebnissen.

Tabelle 2.

Leg.-Nr.	Zusammensetzung Gewichts-% Bi	Gewichts-% Pb	Atom-% Bi	Atom-% Pb	1. Haltepunkt	2. Haltepunkt	Dauer der eutektischen Erstarrung
*	0.0	100.0	0	100.0	327.0	—	—
a	10.0	90.0	9.97	90.03	297.3	nicht festgestellt	—
b	20.0	80.0	19.94	80.06	260.6	„	—
c	27.0	73.0	26.90	73.10	232.6	„	—
d	33.33	66.66	33.22	66.78	204.0	122 u. c.	geringer als I
e	40.0	60.0	39.88	60.12	177.3	119 u. c.	nicht beob.
f	42.85	57.15	42.73	57.27	170.6	117.2 u. c.	7.0
g	50.0	50.0	49.87	50.13	144.4	121.7	15.0
h	55.0	45.0	54.88	45.12	126.9	123.2	26.0
i	63.5	36.5	63.38	36.62	150.5	124.3	22.0
j	70.0	30.0	69.89	30.11	178.5	124.3	16.0
k	75.0	25.0	74.91	25.09	198.3	124.8	nicht beob.
l	85.0	15.0	84.93	15.06	229.4	124.8	1.5
*	100.0	00.0	100.00	0.00	271.2	—	—

Nach meinen Zahlen liegt das Eutektikum, und zwar sowohl nach den Erstarrungspunktsbestimmungen wie nach den Zeiten für die eutektische Kristallisation bei 56.5 % Wismut und zwischen 124.3° und 124.8°. Über die Grenzen der Mischbarkeit im festen Zustande bestehen noch Zweifel. KAPP und WIEDEMANN konnten beide keinen zweiten Erstarrungspunkt in einer Legierung mit

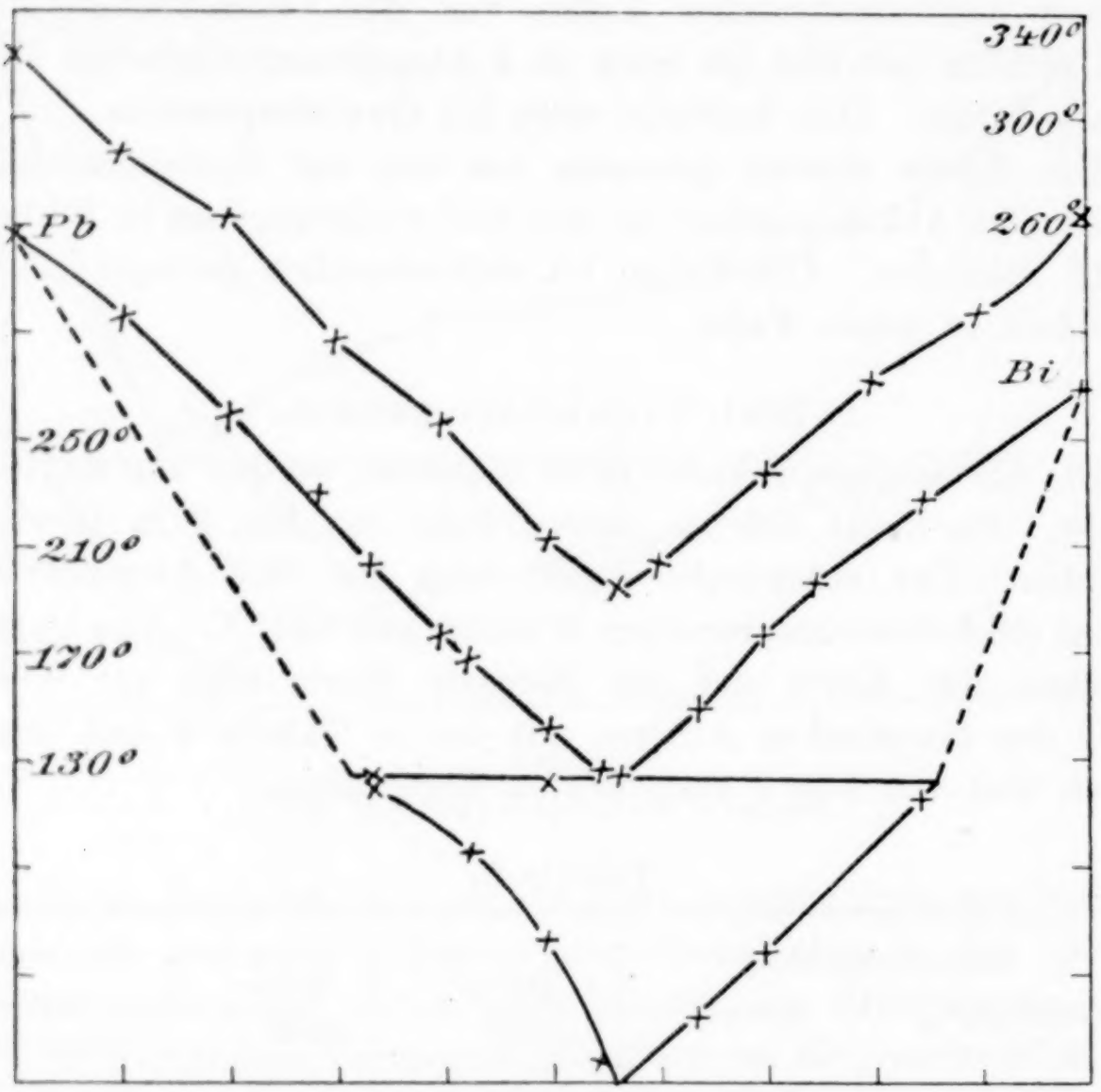


Fig. 2.

Pb-Bi (Gewichtsprozente BARLOW).

30 Gewichtsprozent Wismut feststellen und ich habe fast dieselbe Grenze auf dieser Seite ermittelt. SHEPHERD andererseits schliefst aus Potentialmessungen, dafs bei gewöhnlicher Temperatur an beiden Enden der Reihe bis zu 10 % Mischkristalle gebildet werden. An der Wismutseite stimmen meine Ergebnisse hiermit überein, woraus sich eine Löslichkeit von Wismut in Blei von etwa 11 Gewichtsprozent Blei ergiebt. Die Buchstaben u. c. bedeuten „unterkühlt".

c) Wismut-Cadmiumlegierungen.

Die Erstarrungspunktskurve ist von KAPP und STOFFEL[1] bestimmt worden. Ihre Ergebnisse in Gewichtsprozenten sind in Tabelle 3 und Fig. 3 wiedergegeben. KAPPS Beobachtungen auf der Wismutseite liegen in zu grofsen Intervallen, um den Lauf der Kurve mit Sicherheit zu ergeben. Sie weichen von STOFFELS Zahlen um etwa 20° ab. Da STOFFEL drei Beobachtungsreihen mit identischen Resultaten gemacht hat, benutzte ich seine Zahlen auf der Wismutseite des Eutektikums und die von KAPP an der anderen Seite zur Konstruktion des ternären Diagrammes. Der eutektische Punkt liegt bei 44.5 Atomprozenten Wismut (59.8 Gewichtsprozent) und 146°. Nach den Untersuchungen von HERSCHKOWITSCH und von HEYCOCK und NEVILLE bilden die beiden Metalle keine festen Lösungen, sind also im erstarrten Zustand nicht miteinander mischbar.

Tabelle 3.

Wismut-Cadmium-Reihe (KAPP, STOFFEL).

Zusammensetzung Gewichts-% Cd	Bi	Atom-% Cd	Bi	1. Erstarrungspunkt (KAPP)	Zusammensetzung Gewichts-% Cd	Bi	1. Erstarrungspunkt (STOFFEL)
90	10	94.33	5.66	297.5	40	60	146
80	20	88.09	11.91	279.0	35	65	158
70	30	81.19	18.81	254.5	30	70	176
60	40	73.51	26.49	225.5	25	75	191
50	50	64.91	35.09	193.0	20	80	206
40	60	55.23	44.77	149.0	10	90	236
20	80	31.63	68.37	185.0	—	—	—
10	90	17.05	82.95	230.0	—	—	—

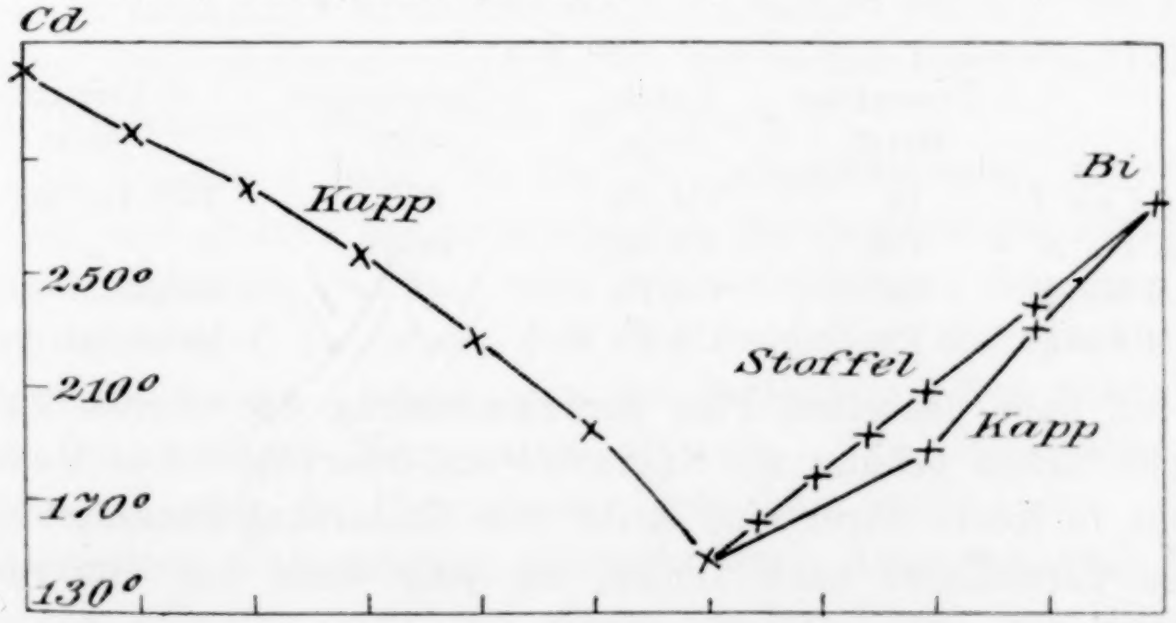


Fig. 3.

[1] Siehe oben.

Das ternäre System: Blei-Wsmut-Cadmium.

Die Resultate und Zusammensetzungen sind in der gewöhnlichen Weise ausgedrückt. Die Zusammensetzungen sind auf einer gleichseitigen dreieckigen Fläche dargestellt, auf der die drei Koordinaten parallel zu den drei Seiten des Dreiecks gemessen werden. Die Temperatur wird gemessen entlang einer Vertikalachse und die oberen Flächen des Gleichgewichtskörpers (d. h. die drei gekrümmten Flächen, auf denen der erste Erstarrungspunkt liegt) werden dargestellt durch Projektion auf das Koordinaten-Dreieck durch eine Reihe von Konturlinien.

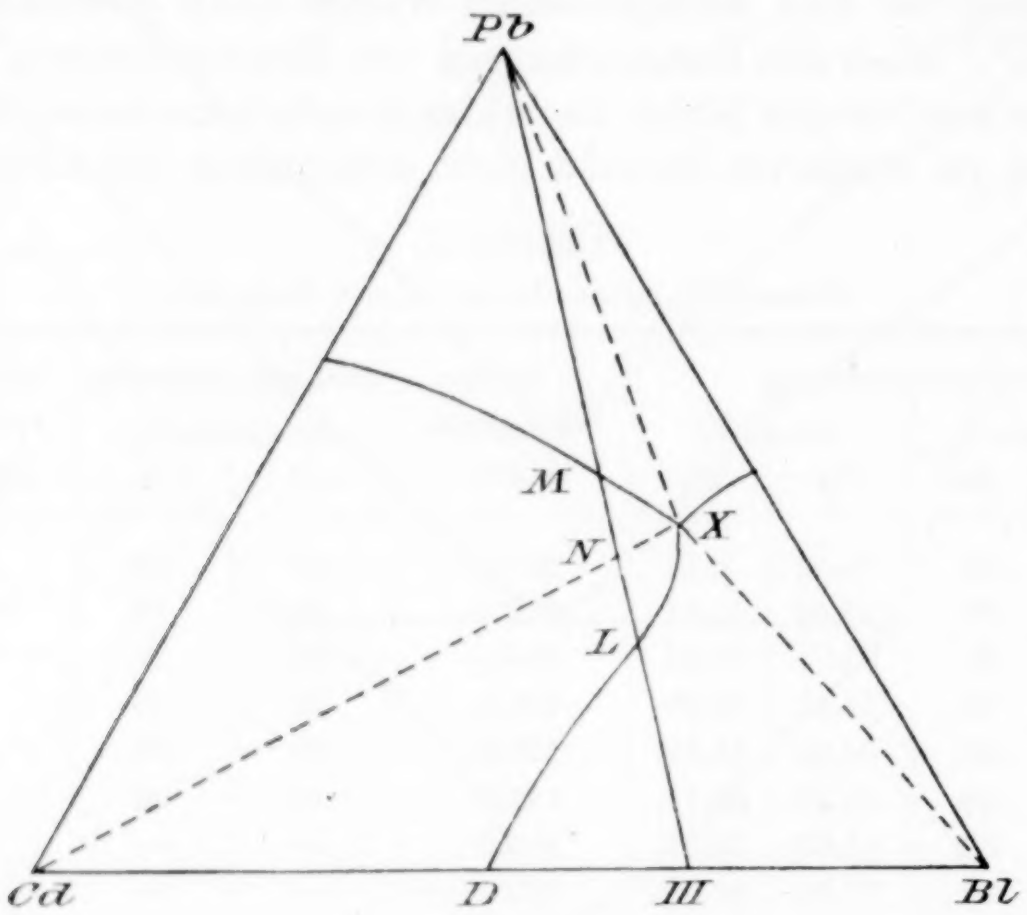


Fig. 4.

	Überschüss. Metall	Eutektikum	1. Erstarrungspunkt	2. Erstarrungspunkt
Von *III* bis *L*	Bi	Cd, Bi	fällt	fällt entlang *D L*
Von *L* bis *N*	Cd	Cd, Bi	steigt	„ *L X*
Von *N* bis *M*	Cd	Cd, Pb	„	steigt „ *X M*
Von *M* bis *Pb*	Pb	Cd, Pb	„	bleibt bei *M*

Ich habe denselben Plan der Ermittelung der oberen Gleichgewichtsflächen benutzt wie Carveth[1] und Stoffel.[2] Die Methode besteht in Kürze darin eine Reihe von Erstarrungspunktsbeobachtungen darzustellen nach Linien, die jede eines der drei reinen

[1] *Journ. phys. Chem.* **2**, 209.

[2] *Z. anorg. Chem.* **53**, 137.

Metalle mit Punkten der gegenüberliegenden Seiten des Dreiecks verbinden, indem man das binäre Gemisch als das eine Ende einer binären Reihe und das reine Metall als das andere Ende betrachtet. Der niedrigste Punkt der so erhaltenen Erstarrungspunktslinie (gefunden durch Verlängern der Zweige bis zu ihrem Schnitt) markiert den Schnittpunkt der Untersuchungslinie oder des Untersuchungsschnittes mit einer der binären eutektischen Kurven. Der niedrigste Punkt auf der Kurve der zweiten Erstarrungspunkte kann verwendet werden zur angenäherten Ableitung der Lage des ternären Eutektikums. Das ternäre Eutektikum liegt (im einfachsten Falle) im Schnitt der drei binären Kurven.

Stoffel[1] hat eine ausführliche Erklärung dieses Plans zur Ausarbeitung von ternären Diagrammen gegeben, worauf die Leser verwiesen seien.

Besondere Fälle.

(Untersuchung 3). Mit einer Ausnahme sind die Untersuchungen bei dieser Arbeit von dem obigen Typus, indem sie nur eine binäre eutektische Linie schneiden. Untersuchung 3 schneidet zwei binäre Linien. Der Lauf der beiden Erstarrungspunktskurven läfst sich an Hand von Fig. 4 und der Angaben (S. 186) verstehen.

Der tatsächliche Verlauf dieser Linien ist in Schnitt 3 Fig. 7a dargestellt.

Ergebnisse.

In Fig. 5 habe ich die Richtungen der Schnitte für die Untersuchung dargestellt, sowie die Zusammensetzungen der Legierungen, an denen tatsächlich Erstarrungskurven ermittelt wurden. Die Legierungen sind numeriert worden, um sie in den folgenden Tabellen und Diagrammen identifizieren zu können.

In Tabelle 4 habe ich die Zusammensetzungen, die ersten, zweiten und dritten Erstarrungspunkte der Legierungen zusammengestellt, und zwar geordnet nach den verschiedenen Schnitten. Die Buchstaben n. t. bedeuten, dafs die fraglichen Haltepunkte nicht aufgesucht wurden, indem man die Beobachtung der Abkühlungslinie bei höherer Temperatur abbrach. Die Buchstaben u. c. zeigen an, dafs die Temperatur beobachtet wurde, aber offenbar infolge einer Unterkühlung inkorrekt war. Ausgesprochene Unterkühlung erkannte man bei einem zweiten Punkt nur drei- oder

[1] l. c.

Tabelle 4.

Zusammensetzung und Erstarrungspunkte der ternären Legierungen von Blei-Wismut-Cadmium.

Schnitt-Nr.	Leg.-Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%			Temperatur der Erstarrungspunkte		
		Pb	Bi	Cd	1.	2.	3.
I.	1	0.00	25.0	75.0	267.0	146.0	—
	2	10.0	22.5	67.5	263.5	115.0	91
	3	20.0	20.0	60.0	260.0	106.0	u. c.
	4	30.0	17.5	52.5	259.0	152.0	„
	5	40.0	15.0	45.0	257.0	182.0	n. t.
	6	50.0	12.5	37.5	255.0	203.2	„
	7	60.0	10.0	30.0	252.0	215.2	„
	8	80.0	5.0	15.0	236.5	234.3	„
	9	88.0	3.0	9.0	268.0	234.3	„
II.	10	0.0	50.0	50.0	191.0	143.9	—
	11	10.0	45.0	45.0	203.0	121.9	n. t.
	12	20.0	40.0	40.0	211.0	n. t.	„
	13	30.0	35.0	35.0	218.6	95.0	„
	14	40.0	30.0	30.0	223.0	127.8	„
	15	50.0	25.0	25.0	225.5	165.4	„
	16	60.0	20.0	20.0	224.5	192.0	„
	17	70.0	15.0	15.0	216.0	213.0	„
	18	80.0	10.0	10.0	241.8	216.2	„
	19	90.0	5.0	5.0	290.0	n. t.	„
III.	20	0.0	75.0	25.0	190.0	146.0 145.0	—
	21	5.0	71.25	23.75	170.4 169.7	135.8 135.5	91.4
	22	10.0	67.5	22.5	156.7 155.0	130.6 130.0	92.91
	23	15.0	63.75	21.25	134.6 133.0	124.6 124.6	92.92
	24	20.0	60.0	20.0	119.9 119.6	119.5 119.2	92.91
	25	25.0	56.25	18.75	127.6 126.0	110.6 110.3	91.2
	26	30.0	52.5	17.5	132.0 132.0	nicht ermitt.	92.0
	27	40.0	45.0	15.0	147.0 146.0	98.7 98.4	88 u.c.
	28	50.0	37.5	12.5	159.0 159.0	128.0 128.0	n. t.
	29	60.0	30.0	10.0	165.4 163.5	165.4	„
	103	70.0	22.5	7.5	210.0	n. t.	„
	30	80.0	15.0	5.0	249.5	„	„
IV.	31	50.0	50.0	0.0	144.4	124.8	—
	32	47.5	47.5	5.0	118.6	100.0	u. c.
	33	45.0	45.0	10.0	125.0	108.0	n. t.
	34	40.0	40.0	20.0	180.2	107.0	„
	35	35.0	35.0	30.0	212.0	107.0	„
	36	27.5	27.5	45.0	243.8	107.0	u. c.
	3	20.0	20.0	60.0	260.0	106.0	n. t.
	37	10.0	10.0	80.0	284.0	n. t.	„

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Schmitt-Nr.	Leg.-Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-% Pb	Bi	Cd	Temperatur der Erstarrungspunkte 1.	2.	3.
V.	38	25.0	75.0	0.0	198.3	124.8	—
	63	24.1	72.3	3.8	180.0	97.0	n. t.
	39	22.5	67.5	10.0	154.0 156.0	108.5 108.0	91.6
	24	20.0	60.0	20.0	119.5	119.5	91.6
	102	19.5	58.5	22.0	125.1 124.8	118.7 118.6	n. t.
	40	15.0	45.0	40.0	200.0	114 u. c.	92.0
	41	10.0	30.0	60.0	246.6 248.0	u. c.	91.4
	42	5.0	15.0	80.0	282.0	„	n. t.
VI.	43	66.66	33.33	0.0	204.0	124.8	—
	48	63.33	31.66	5.0	181.9	n. t.	n. t.
	29	60.0	30.0	10.0	165.4	165.4	„
	15	50.0	25.0	25.0	225.5	165.4	„
	44	40.0	20.0	40.0	247.5	n. t.	„
	45	30.0	15.0	55.0	264.0	165.3	„
	46	20.0	10.0	70.0	274.2	165.3	„
	47	10.0	5.0	85.0	292.0	165.4	„
VII.	49	57.14	0.0	42.86	272.0	247.3	—
	6	50.0	12.5	37.5	255.0	203.2	n. t.
	50	44.6	22.0	33.4	239.8	167.0	„
	14	40.0	30.0	30.0	223.0	127.8	„
	25	25.0	56.25	18.75	127.6	110.6	91.2
	51	20.0	65.0	15.0	138.0 138.8	117.7 117.6	92.0
	52	10.0	82.5	7.5	210.0 212.0	118.2 118.0	n. t.
VIII.	53	25.0	0.0	75.0	286.0	247.3	—
	3	20.0	20.0	60.0	260.0	106.0	u. c.
	54	15.0	40.0	45.0	218.4	116.0	n. t.
	55	10.0	60.0	30.0	138.0	133.6	91.5
	56	5.0	80.0	15.0	199.0	133.6	n. t.
IX.	57	75.0	0.0	25.0	260.0	247.3	—
	58	67.5	10.0	22.5	241.8	219.6	n. t.
	16	60.0	20.0	20.0	224.5	192.0	„
	59	45.0	40.0	15.0	166.0	118.5	91.5
	60	30.0	60.0	10.0	122.0	102.0	91.0
	61	15.0	80.0	5.0	208.6	102.4	92.0
X.	62	0.0	95.0	5.0	253.0	146.0	—
	63	24.1	72.3	3.8	180.0	97.0	91.0
	64	35.0	61.75	3.25	139.0	103.0	91.0
	104	48.7	48.7	2.6	130.0	108.7	91.0
	65	56.0	41.8	2.2	156.0	109.0	u. c.
	71	65.5	32.7	1.8	194.0	109.0	n. t.
	66	70.0	28.5	1.5	218.0	n. t.	„

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Schnitt-Nr.	Leg.-Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-%			Temperatur der Erstarrungspunkte		
		Pb	Bi	Cd	1.	2.	3.
XI.	67	80.0	19.0	1.0	254.0	n. t.	n. t.
	68	57.15	42.85	0.0	170.6	124.8	—
	65	56.0	41.8	2.2	156.0	109.0	n. t.
	28	50.0	37.5	12.5	159.0	128.0	„
	14	40.0	30.0	30.0	223.0	127.8	„
	69	35.0	26.25	38.75	240.0	132.0	„
	70	20.0	15.0	65.0	269.6	131.0	„

viermal. Die dargestellten Abkühlungskurven zeigen, dafs zwar in einigen anderen Fällen Unterkühlung eintrat, die aber nur sehr

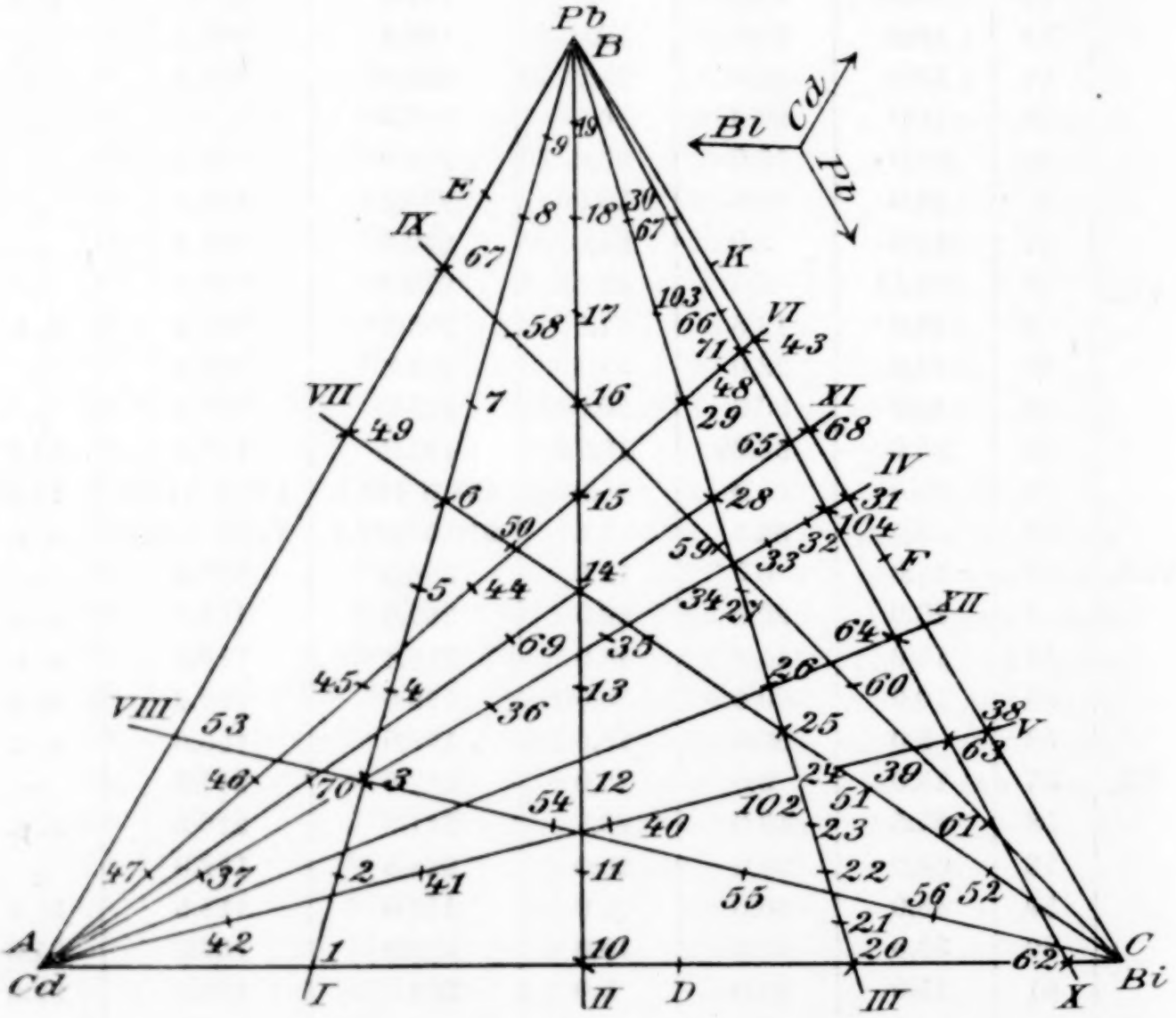


Fig. 5.

gering war, die genaue Bestimmung des Erstarrungspunktes nicht störte und sich gewöhnlich nur auf einige Zehntel Grade belief. In vielen Fällen schneiden sich die beiden Zweige scharf (typische Beispiele beobachteter Erstarrungskurven mit Unterkühlung und scharfem

Schnitt sind in Fig. 6 dargestellt). Unterkühlung beim ternären Punkt war natürlich häufiger, hatte aber keine Bedeutung. Der ternäre Punkt wurde absichtlich nicht aufgesucht in vielen der Legierungen, deren Zusammensetzungen weit ab lagen vom ternären Eutektikum, da er mit geringerer Wahrscheinlichkeit der Unterkühlung in den Legierungen, die sich der eutektischen näherten, bestimmt werden konnte. In den Figuren 7 a, 7 b, 7 c, habe ich die Schnitte, wie sie sich aus den Untersuchungslinien ergaben, sowie die zweiten Erstarrungspunktskurven dargestellt. Die Zusammensetzungen der Legierungen, die den beobachteten zweiten Punkten

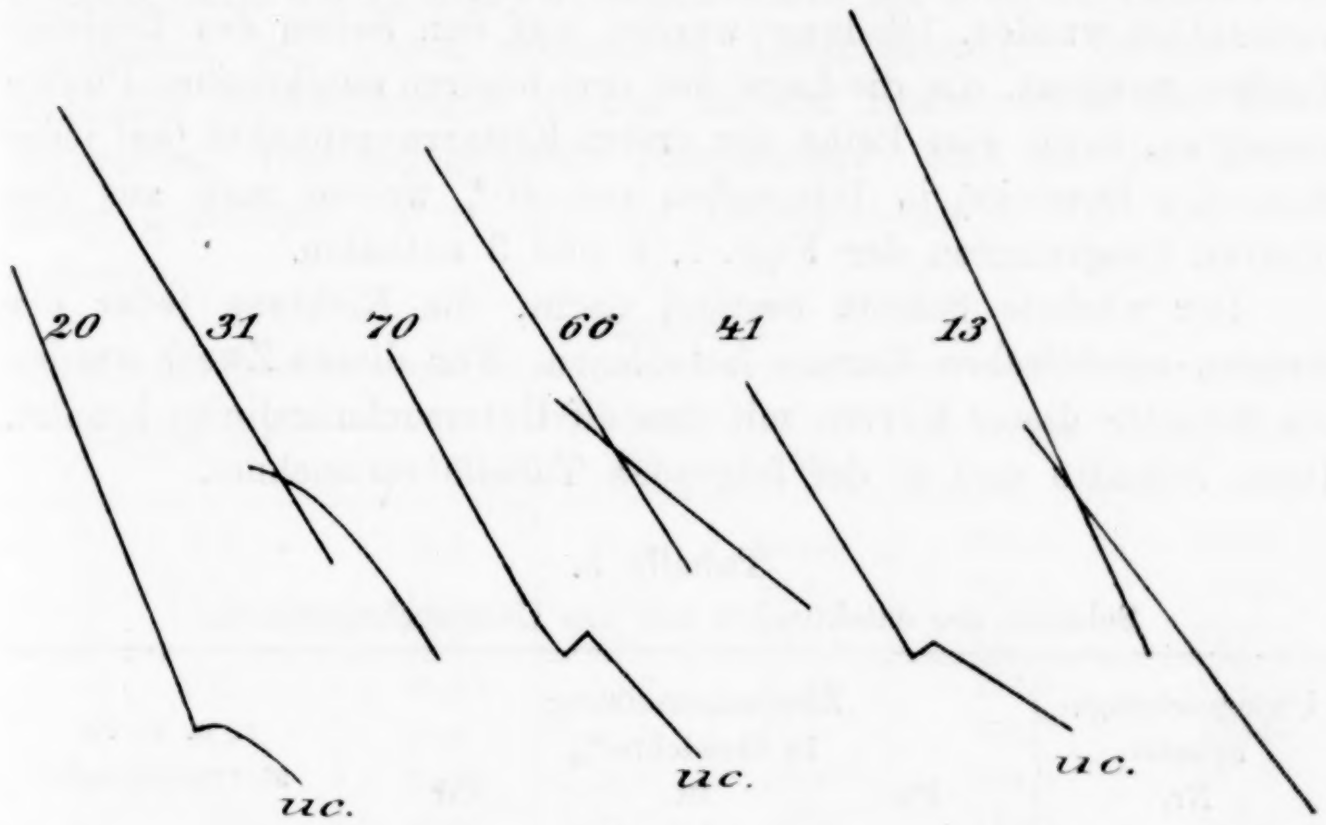


Fig. 6.

entsprechen, sind natürlich — mit einer Ausnahme — zur Zeit, wo die Untersuchung gemacht wurde, nicht bekannt. Sie liegen natürlich irgendwo auf den entsprechenden binären eutektischen Linien, aber der genaue Verlauf dieser Linien ist in diesem Stadium der Untersuchung nicht bekannt. Der eine Punkt bei jedem Schnitt, der direkt benutzt werden kann, ist der, wo die Schnittlinie die binäre eutektische Linie trifft; sowohl die Temperatur wie die Zusammensetzung dieses Punktes können mit erheblicher Genauigkeit bestimmt werden. Ich habe unten gezeigt, wie die anderen beobachteten zweiten Punkte in einer Untersuchungsreihe zur Kontrolle des Laufes der eutektischen Linien verwendet werden können, nachdem diese Linien bestimmt sind aus den Schnitten der eutektischen und den Untersuchungslinien.

Viele Beobachtungen der Abkühlungslinien wurden wiederholt. In einigen Fällen sind beide Ergebnisse in Tabelle 4 mitgeteilt um die erzielte Übereinstimmung zu zeigen. In anderen Fällen wurde das Mittel von zwei oder drei Zahlen oder auch ein einziges Resultat benutzt.

Konstruktion des ternären Diagrammes.

Der erste Schritt war, auf der Dreiecks-Koordinatenfläche die Lage der Untersuchungslinie zu markieren, und die ersten Erstarrungspunkte, die bei den entsprechenden Zusammensetzungen beobachtet wurden. Sodann wurden auf den Seiten des Dreiecks Punkte markiert, die die Lage der drei binären eutektischen Punkte anzeigten, sowie eine Reihe der ersten Erstarrungspunkte (auf jeder Seite des Dreiecks) in Intervallen von 10°, welche man aus den binären Diagrammen der Figg. 1, 2 und 3 entnahm.

Der nächste Schritt bestand darin, die Richtung jeder der binären eutektischen Kurven festzulegen. Für diesen Zweck wurden die Schnitte dieser Kurven mit den elf Untersuchungslinien benutzt. Diese Schnitte sind in der folgenden Tabelle verzeichnet.

Tabelle 5.

Schnitte der eutektischen mit den Untersuchungslinien.

Untersuchungs-schnitt Nr.	Zusammensetzung in Gewichts-% Pb	Bi	Cd	1. u. 2. Erstarrungspunkt
I	78.5	5.375	16.125	234.3
II	71.2	14.40	14.40	214.0
IIIa	20.0	60.0	20.0	119.5
IIIb	60.0	30.0	10.0	165.4
IV	46.0	46.0	8.0	108.0
V	20.0	60.0	20.0	119.5
VI	60.0	30.0	10.0	165.4
VII	23.09	59.6	17.31	118.0
VIII	10.5	58.0	31.5	133.6
IX	32.25	57.0	10.75	102.0
X	42.7	54.435	2.865	109.0
XI	52.57	39.43	8.0	131.0

Der Schnitt auf der Untersuchungslinie V befindet sich tatsächlich bei 20.5% Cd und 119°, während der Schnitt auf III bei 20% Cd liegt. Diese Punkte sind so nahe beieinander, dafs sie im

ternären Diagramm bei Legierung 24 als zusammenfallend betrachtet wurden; die Temperatur nahm man zu 119.5° an. Durch die gefundenen Schnitte wurden die Linien DX, EX, FX gezogen, soweit wie die Punkte auf IX, IV und X reichen. Zur Unterstützung der freihändigen Verlängerung dieser Kurven und als Mittel zur Kontrolle der Genauigkeit der Arbeit wurden noch vier weitere Kontrolluntersuchungen ausgeführt: Untersuchung XII von Cd nach Pb, 36.5%; Bi 63.5%. Untersuchung XIII von Cd nach Pb 40%; Bi 60%. Untersuchung XIV von Cd nach Pb 46.5%; Bi 33.5%. Untersuchung XV von Bi nach Cd 9.7%; Pb 90.3%. Untersuchung XII, die in Fig. 7 b aufgenommen ist, mag als Beispiel der Ergebnisse bei diesen sekundären Untersuchungen dienen. Die folgenden Beobachtungen wurden bei der Konstruktion der Kurve verwendet. Die angegebenen Temperaturen sind aus den vorher fertig gestellten Kurven für die Untersuchung I, VIII usw. entnommen.

Tabelle 6.

Schnitt auf	Gewichts-% Pb	Bi	Cd	1. Punkt	2. Punkt
I	12.5	21.87	65.63	262.0	103.0
VIII	17.5	30.0	52.5	241.0	96.0
II	22.0	39.0	39.0	213.0	102.0
VII	28.57	50.0	21.43	153.0	102.0
III	30.0	52.5	17.5	132.0	102.0
IX	32.62	56.5	10.87	101.8	101.8
X	35.0	61.75	3.25	139.0	103.0
Pb–Bi	36.5	63.5	0.0	150.0	124.8

Die anderen sekundären Untersuchungen (XIII bis XV) geben Kurven, die fast ebenso glatt sind wie XII. Um eine Verwirrung der Zeichnung zu vermeiden, und weil keine neuen experimentellen Daten beigebracht werden, sind die Untersuchungen XIII bis XV nicht in das Hauptdiagramm aufgenommen. Ihre Schnitte auf den Kurven DX usw. wurden jedoch vorläufig bei der Verlängerung dieser Kurven als Führer benutzt.

Der nächste Schritt bei der Konstruktion des ternären Diagrammes bestand darin, dafs man die Temperaturen in Intervallen von je 10° auf den eutektischen Linien abtrug. Zu diesem Zweck befestigte ich die Kante eines Streifen Koordinatenpapiers an der gezeichneten Kurve und bezeichnete auf dem Papier die Schnitte der Untersuchungslinien mit den binären Linien. Dann entfernte

ich den Papierstreifen, errichtete Lote in den markierten Punkten, die den angegebenen Temperaturen proportional waren, vervollständigte die Kurve freihändig, brachte Marken am Rande des

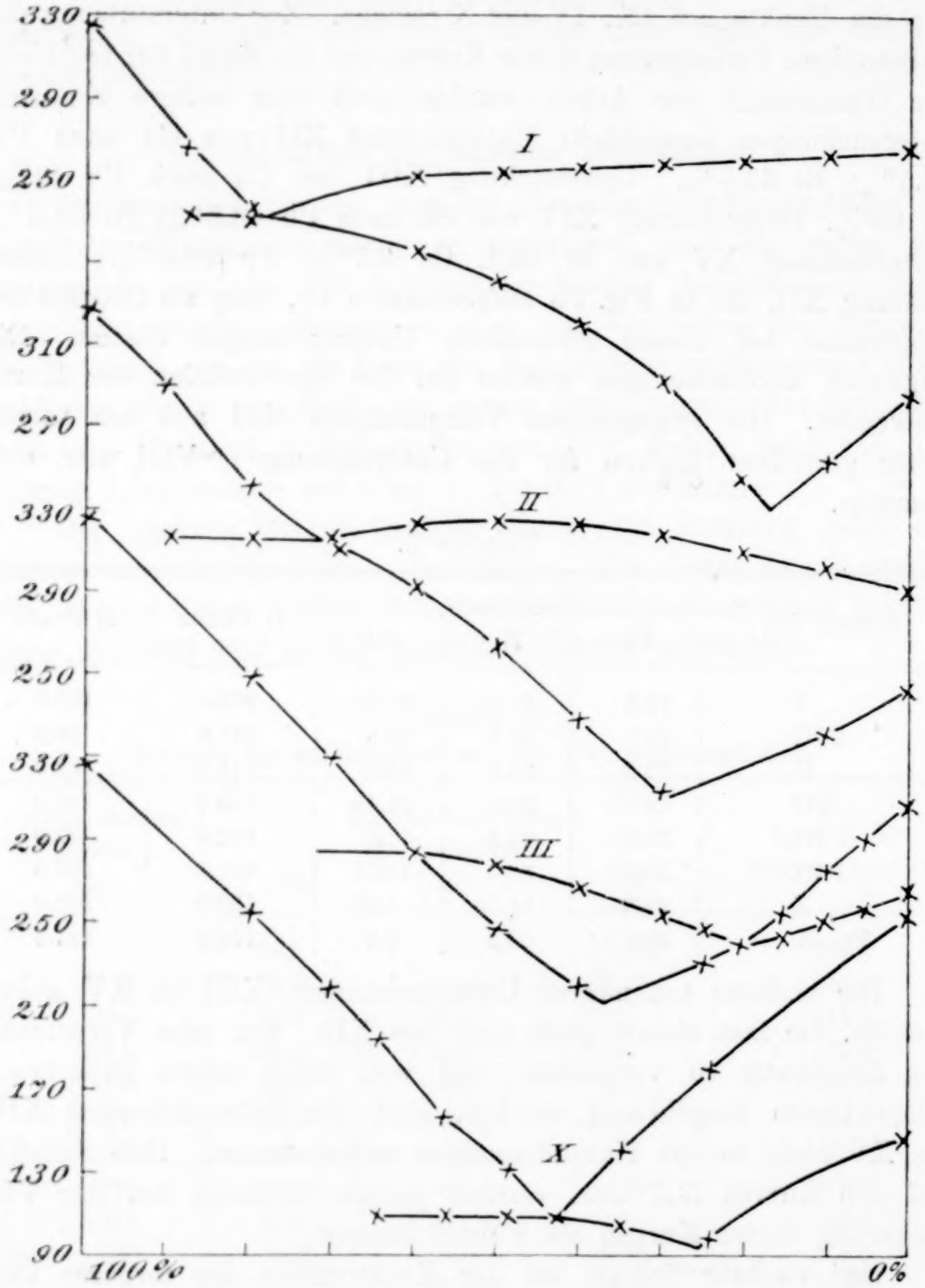


Fig. 7a.

Streifens vertikal unter den Temperaturen, die sich um 10° unterschieden, an und nahm schliefslich wieder den Streifen und übertrug die Marken auf die binären eutektischen Kurven.

Vor der Benutzung der so gefundenen Punkte als Ausgangspunkte, von denen aus die Isothermen zu zeichnen waren, kontrol-

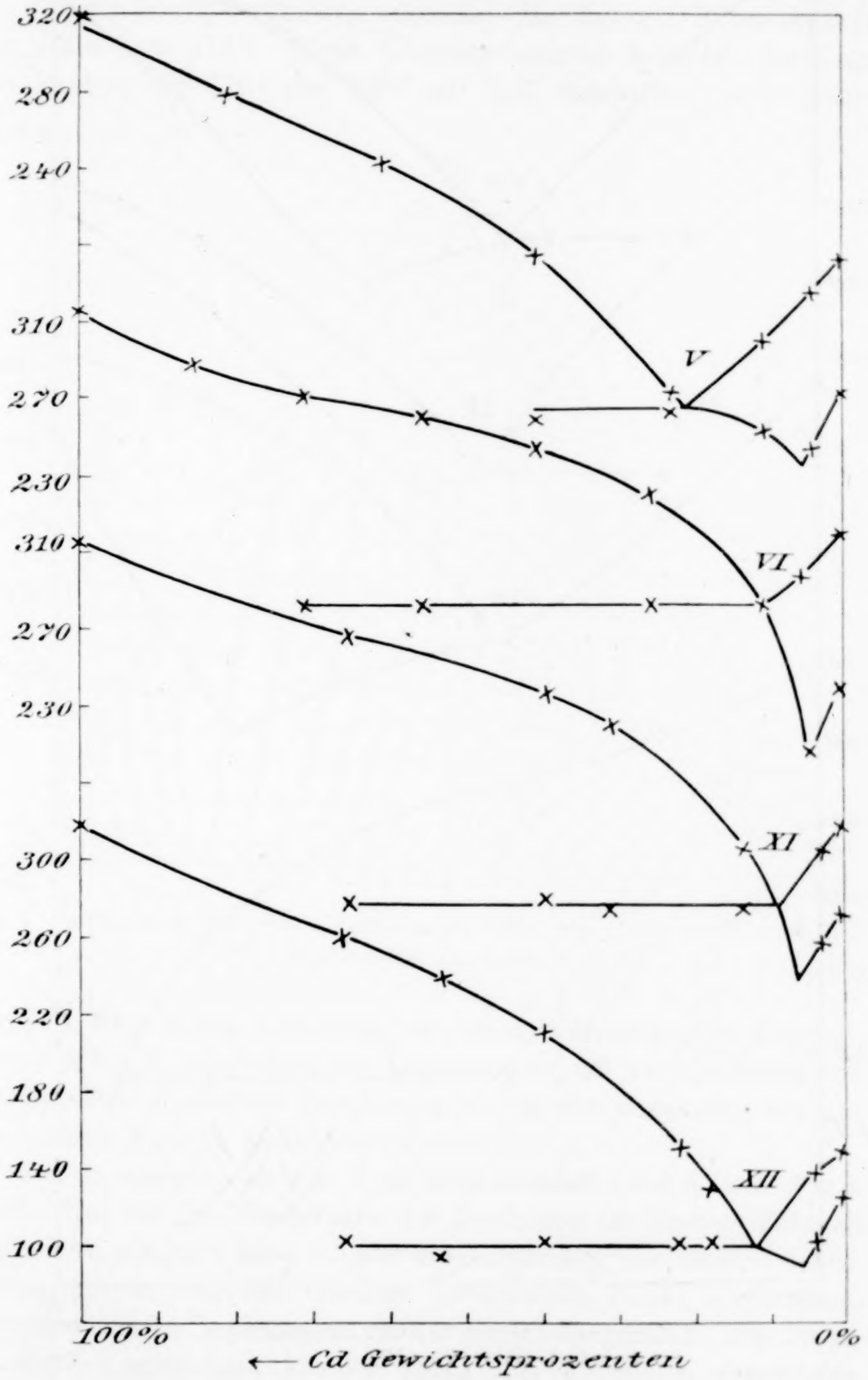


Fig. 7b.

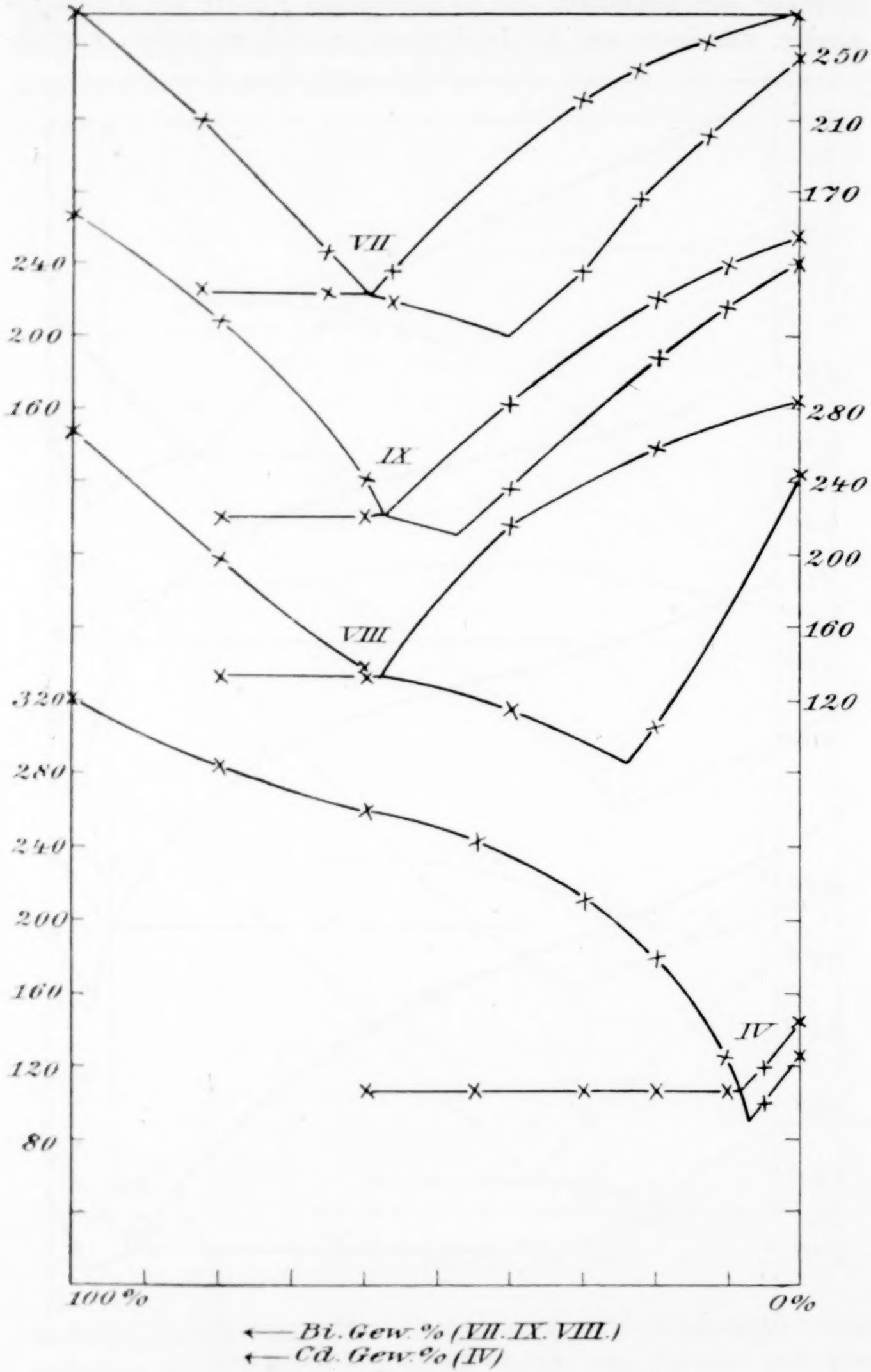

VII
IX
VIII
IV
250
210
170
280
240
200
160
120
240
200
160
120
80
320
280
240
200
160
120
100%
0%
← Bi. Gew. % (VII. IX. VIII.)
← Cd. Gew. % (IV)

Fig. 7 c.

lierte ich ihre Lage folgendermafsen: Der zweite Erstarrungspunkt von Legierung Nr. 2 wurde bei 115° beobachtet. Eine gerade Linie, die Cd mit Nr. 2 verbindet, schneidet die Kurve DX bei oder in der Nähe von 116°. Diese Übereinstimmung bestätigt die Lage der Punkte, die 110° und 120° auf DX zugewiesen sind. Indem

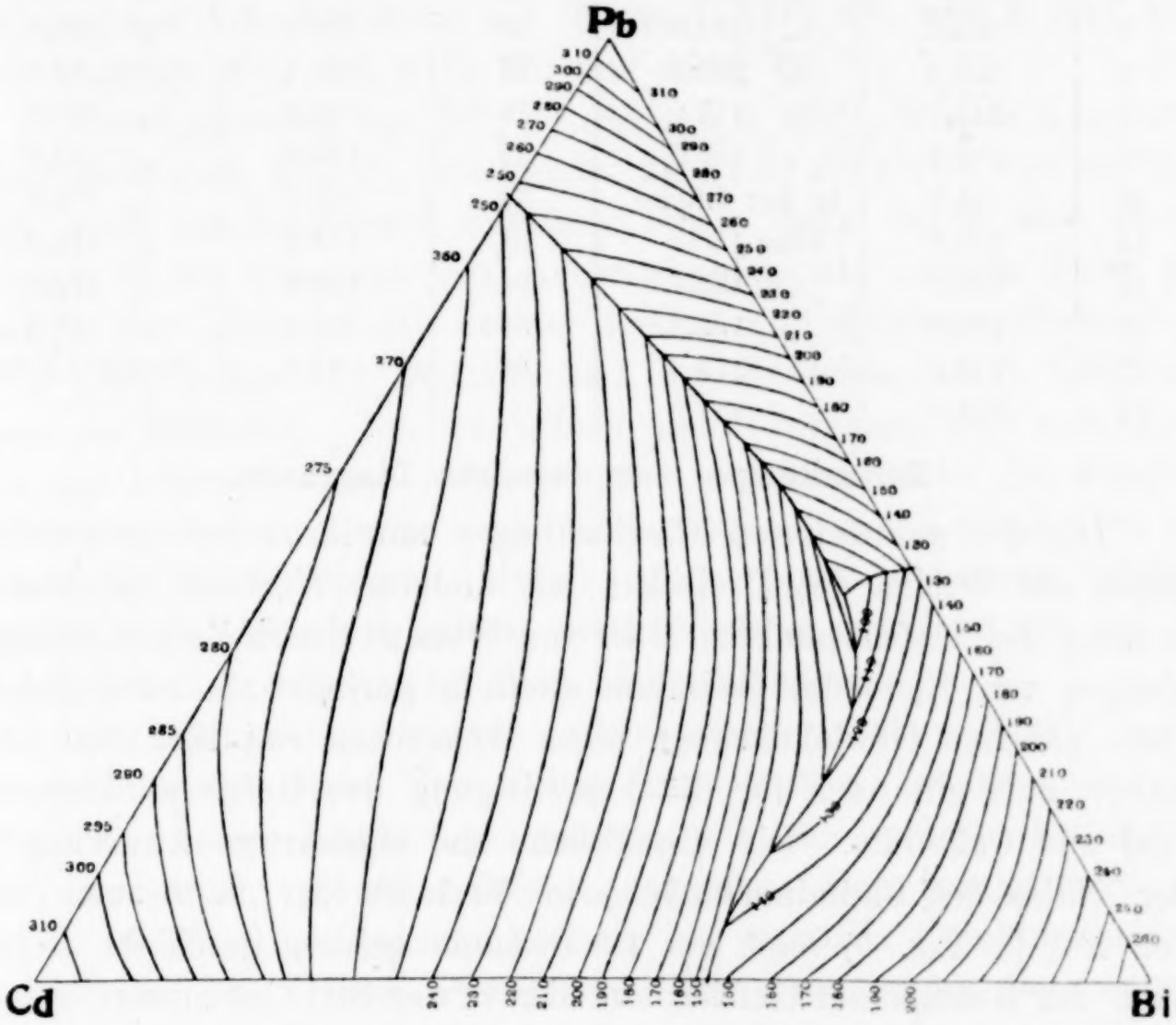


Fig. 8. Isothermen der ersten Erstarrungspunkte von Cadmium-Wismut-Bleilegierungen (Barlow).

man auf diese Weise fortschritt, erhielt man die folgenden Kontrollpunkte (Tab. 7). Abgesehen von Legierung Nr. 50 und (vielleicht von Nr. 58) rechtfertigten die Resultate mich bei der Benutzung der auf den binären Kurven markierten Punkte.

Die Isothermen wurden dann eingezeichnet, wobei sich Fig. 8 ergab. Um bei der Wiedergabe der Zeichnung im kleinen Mafsstab Klarheit zu erhalten, habe ich nur die Isothermen, die binären eutektischen Kurven und den ternären eutektischen Punkt eingetragen. Die untersuchten Legierungen sind in Fig. 5 dargestellt. Die Daten für diese Legierungen können leicht aus Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 7.

Legierung	Beobachteter 2. Punkt	Binärer Schnitt (siehe oben)	Legierung	Beobachteter 2. Punkt	Binärer Schnitt (siehe oben)
2	115.0	etwa 116.0	22	130.6	etwa 130.6
3	106.0	„ 108.0	23	124.6	„ 125.0
4	152.0	„ 153.0	24	120.0	„ 120.0
5	182.0	„ 184.0	25	110.7	„ 112.0
6	203 2	„ 205.0	27	98.7	„ 97.0
7	215.2	„ 217.0	28	128.0	„ 130.0
11	121.9	„ 130.0	39	108.0	„ 108.0
13	95.0	in der Lücke	50	167.0	„ 170.0
14	127.8	etwa 130.0	54	116.0	„ 117.0
15	165.4	„ 165.4	58	219.6	„ 222.0
16	192.0	„ 192.0	59	118.5	„ 117.0
17	213.0	213	63	97.0	in der Lücke
21	135.8	„ 137.0			

Bemerkungen zum ternären Diagramm.

Die drei gekrümmten Flächen liegen mit ihren konvexen Seiten gegen die Winkel des Dreiecks; mit anderen Worten: die Herabsetzung des Gefrierpunktes z. B. von Wismut durch Zusatz geringer Mengen von Blei oder Cadmium allein ist geringer als durch Zusatz einer gleichen Gewichtsmenge eines Gemisches von Blei und Cadmium; dies gilt auch für die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Blei und Cadmium. Die allmähliche und eigenartige Änderung (in der Nähe des Cadmiumwinkels) im Verlaufe der Isothermen, die von EX (s. Fig. 5) nach der Cd-Bi-Linie gehen, geschieht so wie nach der Gestalt der Gefrierpunktskurve der Blei-Cadmiumreihe und im gewissen Sinne auch aus der Blei-Wismutreihe zu folgern war.

(Um diese allmähliche Änderung des Verlaufes zu verfolgen, habe ich in der Nähe von Cd zwischen die 10°-Intervalle noch drei Isothermen eingeschoben.) So zeigt die Gefrierpunktslinie Cd—Pb einen Wendepunkt von konkav (von oben) nach konvex bei ungefähr 50 Gewichtsprozent Cadmium oder ungefähr dort, wo die Isotherme von 275° an der Pb—Cd-Seite des ternären Diagrammes anfängt. In Übereinstimmung hiermit sind die ternären Isothermen konkav zwischen Cd und etwa der Isotherme 280°, fast gerade von diesem Punkt bis zum Ende des Schnittes VII und allmählich werden sie konvex von VII zum Eutektikum *E*. Auf der Cd—Bi-Seite behalten die ternären Isothermen ihre Konkavität bis zur 250°-Isotherme, die fast eine gerade Linie auf dem gröfseren Teil ihres Laufes ist. In beiden Fällen macht sich der Wendepunkt auf der

Gefrierpunktslinie in den binären Reihen im ternären Diagramm bemerkbar. Von 250° an bis zum Eutektikum sind die Isothermen nahezu parallel.

Das ternäre Eutektikum.

Die Kurven *DX*, *EX*, *FX* schneiden sich bei freihändiger Fortsetzung aus ihren Schnitten auf [IX und XII], IV, und X (und XV) bei ungefähr 8% Cd, 40% Pb und 52% Bi.

Eine Legierung von 5% Cd, 40% Pb, 55% Bi liefs man unter fortwährendem Rühren und Impfen bis 91.5° abkühlen, und ein Teil der noch geschmolzenen Substanz wurde dann durch eine Saugpumpe in ein Glasrohr mit Asbestpfropfen am unteren Ende gesaugt. Dies Material gab bei der Analyse 41.1 Gewichtsprozent Blei, 50.5 Gewichtsprozent Wismut und 8.4 Gewichtsprozent Cadmium (aus der Differenz). Ich bin jedoch nicht überzeugt, dafs es möglich ist, die Dichtigkeit des Asbestpropfens und die Stärke des Saugens so zu regulieren, um zu verhindern, dafs kleine Kristalle von erstarrtem überschüssigem Metall oder einem erstarrten binären Eutektikum verhindert werden, mechanisch in das Rohr mit der geschmolzenen ternären Legierung hineinzukommen.

Abkühlungslinien wurden aufgenommen von einer Anzahl Legierungen in der Nähe der soeben angegebenen Zusammensetzung. Zwei von diesen Legierungen zeigten ein sehr geringes Halten bei 92° und einen scharf definierten ternären Erstarrungspunkt bei 91.4—91.5°. Die Zusammensetzung des ternären Eutektikums liegt sehr nahe bei diesem Punkt und kann gegenwärtig angenommen werden zu 40.2 Gewichtsprozent Blei, 51.65 Gewichtsprozent Wismut und 8.15 Gewichtsprozent Cadmium (oder 37.72 Atomprozent Blei, 48.21 Atomprozent Wismut, 14.07 Atomprozent Cadmium). Der Erstarrungspunkt liegt als Mittel von 20 Bestimmungen bei 91.5° und diese Zahl wurde in der Tat in vier oder fünf Fällen gefunden, wo man darauf achtete, diesen Punkt genau zu bestimmen. Es ist von Interesse, dafs von den vier möglichen ternären eutektischen Gemischen der vier Metalle Zinn, Cadmium, Blei und Wismut dieses den niedrigsten Erstarrungspunkt hat. Die bestimmten Temperaturen sind:

Sn—Cd—Pb	Stoffel	145°
Sn—Cd—Bi	„	103°
Sn—Pb—Bi	Charpy	96°
Pb—Bi—Cd	Barlow	91.5°

Tabelle 8.

Legierung-Nr.	Zusammensetzung in Atom-% Pb	Bi	Cd	Legierung-Nr.	Zusammensetzung in Atom-% Pb	Bi	Cd
1	0.00	15.26	84.74	38	25.09	74.91	0.00
2	6.38	14.29	79.33	39	20.81	62.15	17.04
3	13.29	13.23	73.47	40	11.03	34.77	54.19
4	20.82	12.08	67.10	41	6.65	19.86	73.49
5	29.03	10.83	60.14	42	2.99	8.92	88.09
6	38.02	9.46	52.52	43	66.78	33.22	0.00
7	47.92	7.95	44.13	44	29.95	14.90	55.15
8	71.05	4.42	24.53	45	20.52	10.91	69.27
9	81.81	2.77	15.41	46	12.59	6.26	81.14
10	0.00	35.09	64.91	47	5.83	2.90	91.27
11	7.26	32.53	60.20	48	60.87	30.28	8.85
12	14.98	29.82	55.19	49	41.99	0.00	58.01
13	23.20	26.94	49.85	50	34.84	17.10	48.06
14	31.97	23.86	44.16	51	17.81	57.60	24.59
15	41.35	20.57	38.07	52	9.44	77.52	13.04
16	51.40	17.05	31.55	53	15.32	0.00	84.68
17	62.19	13.26	24.54	54	10.89	28.91	60.19
18	73.82	9.18	16.99	55	8.00	47.79	44.21
19	86.38	4.77	8.85	56	4.45	70.93	24.61
20	0.00	61.85	38.15	57	61.96	0.00	38.04
21	4.18	59.26	36.55	58	56.77	8.37	34.85
22	8.43	56.63	34.93	59	40.02	35.40	24.57
23	12.75	53.96	33.28	60	27.74	55.22	17.03
24	17.16	51.23	31.60	61	14 44	76.68	8.86
25	21.66	48.46	29.89	62	0.00	91.13	8.87
26	26.20	45.64	28.15	63	23.38	69.91	6.71
27	35.58	39.84	24.58	64	34.17	59.99	5.84
28	45.31	33.82	20.86	65	55.09	40.93	3.98
29	55.42	27.58	17.01	66	69.22	28.04	2.73
30	76.82	14.33	8.84	67	79.40	18.77	1.82
31	50.13	49.87	0.00	68	57.83	42.17	0.00
32	45.68	45.46	8.85	69	26.42	19.71	53.86
33	41.59	41.39	17.02	70	12.93	9.65	77.41
34	34.29	34.12	31.58	71	64.60	32.09	3.31
35	27.98	27.84	44.17	102	16.49	49.24	34.27
36	19.96	19.87	60.17	103	65.91	21.08	13.01
37	5.98	5.95	88.07	104	47.76	47.54	4.69

Aus Zweckmäfsigkeitsgründen habe ich in Tabelle 8 die Zusammensetzungen der benutzten Legierungen sowie die Zusammen-

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Schnitt	Zusammensetzung in Atom-%		
	Pb	Bi	Cd
I	69.13	4.71	26.15
II	63.54	12.79	23.67
IIIa	17.16	51.24	31.60
IIIb	55.42	27.58	17.01
IV	43.14	42.98	13.83
V	17.16	51.24	31.60
VI	55.42	27.58	17.01
VII	20.20	51.90	27.90
VIII	8.32	45.72	45.95
IX	29.65	52.15	18.20
X	41.80	53.05	5.16
XI	49.34	36.83	13.83

setzungen bei den Schnittpunkten der Untersuchungslinien mit den binären eutektischen Kurven umgerechnet auf Atomprozente.

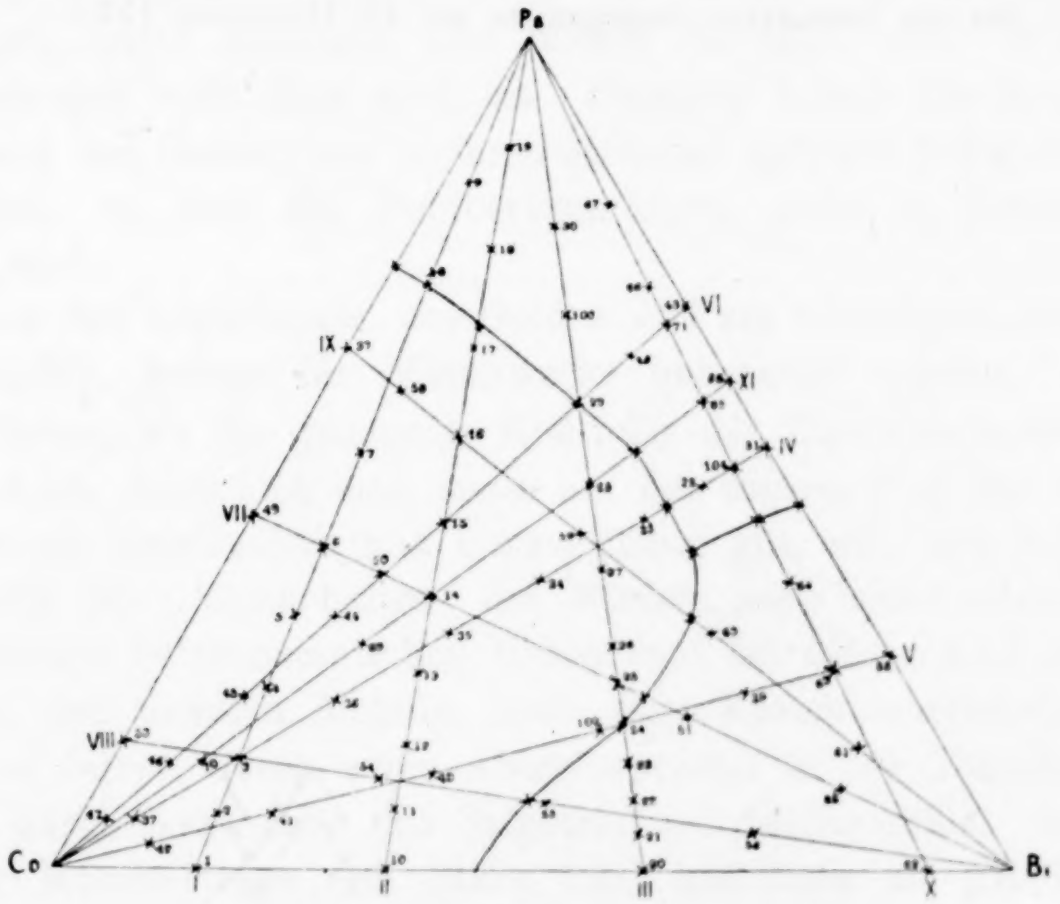


Fig. 9.

Fig. 9 stellt die Richtungen der elf Untersuchungslinien dar, wenn man Atomprozente benutzt und ebenso die Richtungen der drei binären Linien. Ich habe es für überflüssig erachtet, das Diagramm für Atomprozente zu vervollständigen, da die in Fig. 9

eingezeichneten Linien, verglichen mit denen von Fig. 5 und 8, leicht eine Vorstellung von diesem Diagramm geben können.

Bemerkung.

Bei 16 der untersuchten Legierungen wurde (aufser den drei Erstarrungspunkten) auch ein Umwandlungspunkt bei einer bestimmten Temperatur nahe 124° beobachtet. In jedem beobachteten Falle fand die Umwandlung statt unterhalb der Temperatur, bei der das binäre Eutektikum zu erstarren begann. Die Erscheinung wurde nicht frühzeitig bei der Untersuchung bemerkt und die vorhandenen Daten gestatten nicht, die Grenzen der Zusammensetzung, innerhalb derer die Änderung eintritt, festzustellen. Ich beabsichtige die Untersuchung der Umwandlung bald wieder aufzunehmen und bitte, mir eine angemessene Zeit dies Gebiet zu überlassen.

Blacksburg, Va., Metallurgical Laboratory, Virginia Polytechnic Institute.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Dezember 1910.

Quantitative Goldanalyse mit Äther.

Von

F. Mylius.

(Mitteilung aus der Physik. Techn. Reichsanstalt.)

Mit 7 Figuren im Text.

Erster Teil.

Die Bestimmung des Goldes.

Das Gold ist in Wasser kaum löslich; es kann aus seinen mit Säuren bewirkten Lösungen noch in einer Verdünnung von 1 zu 100 Millionen als Metall nachgewiesen und niedergeschlagen werden.

Die quantitative Abscheidung des Goldes aus konzentrierten Lösungen sollte demnach eine leichte Aufgabe sein. Für reine Goldlösungen trifft dies auch zu. Dagegen bringt die analytische Trennung des Goldes von anderen Metallen gröfsere Schwierigkeiten mit sich, so dafs die Goldbestimmungen nicht in jedem Falle genau sind.

Von den Legierungen des Goldes sind am wichtigsten diejenigen mit Kupfer, welche für Münzzwecke gebraucht werden. In den Münzstätten, wo die genaueste Kontrolle der Zusammensetzung erwünscht ist, verzichtet man meist auf den nassen Weg der Analyse, welcher als umständlich und unzuverlässig gilt, und nimmt die Bestimmung des „Feingehaltes“ der Münzen nach einer international vereinbarten hüttenmännischen Probe vor; bei dieser wird die Entfernung der unedlen Metalle, nach dem Zusammenschmelzen mit Blei und Silber, durch einen Abtreibeprozefs in der Glühhitze, und darauf durch Auskochen mit Salpetersäure durchgeführt. Seit dem Wiener Münzvertrage vom Jahre 1857 hat diese als „Röllchenprobe“ bezeichnete Methode im technischen Betriebe ausgezeichnete Dienste geleistet und wird dies auch ferner tun. Man hat bei dieser Probe jedoch mit einem Verlust von etwa $^1/_{10}\,\%$ Gold zu rechnen, welcher, durch Glühen und Lösen bedingt, im Feingold durch einen Restgehalt von 0.1—0.14 % Silber mehr oder weniger „kompensiert“ wird.

Nach Bock[1] erhält man wesentlich genauere Ergebnisse, wenn man die Goldlegierung mit Silber zusammenschmilzt, das Produkt bei Vermeidung des Abtreibens mit Salpetersäure auskocht, und die in den Goldröllchen bleibenden Verunreinigungen elektrolytisch entfernt; für sprödes Gold ist das Verfahren wegen der erforderlichen mechanischen Operationen nicht anwendbar.

Gegenüber diesen Feingoldproben wird die Analyse auf nassem Wege überall da anzuwenden sein, wo neben der genaueren Goldbestimmung auch die Bestimmung der übrigen Bestandteile beabsichtigt wird. Wenn diese mühsamere Form der Analyse im Sinne von Präzisionsbestimmungen für ungenau gilt, so kann dies nur daher rühren, dafs ihre Fehlerquellen nicht genügend bekannt sind und zu wenig vermieden werden. In dieser Richtung sind die vorhandenen Methoden vielfach vervollständigt und verbessert worden, ohne dafs indessen bis jetzt die Schwierigkeiten ganz überwunden sind.

I. Fehlerquellen.

Die Goldmünzen enthalten neben dem gesetzlich vorgeschriebenen Kupfer stets auch Silber, sowie kleine Mengen von Platinmetallen usw. Gerade von diesen kleinen Verunreinigungen läfst sich das Gold aber schwierig mit Schärfe trennen. Zu der darin liegenden Unsicherheit kommt aber gewöhnlich noch ein Verlust, welcher auf die Unvollständigkeit der Fällung des Goldes aus den Lösungen zurückzuführen ist.

Die Auflösung der Goldlegierungen wird immer mit Königswasser bewirkt. Von den Reduktionsmitteln für das Gold kommen analytisch nur diejenigen in Betracht, welche keine störenden Metalle einführen. Die Anwendung von Eisensulfat oder Zinnchlorür scheidet demnach aus; ebenso wird man auch von Wasserstoffsuperoxyd, Formaldehyd usw. bei Gegenwart von Alkali Abstand nehmen, weil das letztere die Trennung der Metalle wesentlich erschweren würde.

Das am meisten für die Analyse empfohlene Mittel zur Abscheidung des Goldes aus seinen Lösungen ist die Oxalsäure. Ihre Anwendung verlangt aber die Beseitigung der überschüssigen Salzsäure, wozu ein wiederholtes Eindampfen der Lösungen erforderlich ist; sie erfordert ferner einen Zeitaufwand von wenigstens 2 Tagen; bei rascher Einwirkung kann die Kohlensäureentwickelung

[1] Bock, *Chemiker-Ztg.* **22**, 358.

ein Verspritzen des Goldes herbeiführen. Aufserdem gereicht die Mitfällung schwer löslicher Oxalate (z. B. des Kupfers und Bleis), welche nachträglich entfernt werden müssen, der Methode zum Nachteil und beschränkt vielfach ihre Anwendbarkeit.

Ungleich schneller als die Oxalsäure führt die schon von KRÜSS empfohlene schweflige Säure zum Ziel. Als Fehlerquellen kommen jedoch hierbei in Betracht:

1. Suspension kleiner Goldkristalle.
2. Unvollständigkeit der Fällung.
3. Mitfällung von Silber, Platin, Tellur, Bleisulfat usw.
4. Bereicherung der Lösung mit störender Schwefelsäure.

Die in verdünnteren Lösungen abgeschiedenen rötlichen Goldkristalle sind bisweilen so klein, dafs sie kaum wahrnehmbar sind und leicht durch das Filter gehen. Diese bedeutende Fehlerquelle kann vermieden werden, indem man für eine mehr flockige Abscheidung des Goldes Sorge trägt. Wie die schweflige Säure verhalten sich auch andere Reduktionsmittel, z. B. das Hydroxylamin und das neuerdings mit Erfolg angewandte Hydrazin.

Die Unvollständigkeit der Goldfällung durch schweflige Säure ist sehr auffällig bei hoher Salzsäurekonzentration. Gelbe Lösungen von Goldchlorid in rauchender Salzsäure kann man mit Schwefeldioxyd sättigen und erwärmen, ohne dafs sie sich verändern; die Goldabscheidung erfolgt aber sogleich bei dem Verdünnen mit Wasser. Enthält eine Goldchloridlösung noch ein wenig Salpetersäure, so kann das durch Schwefeldioxyd gefällte Metall nachträglich wieder mit gelber Farbe in Lösung gehen, da das Gold schneller reduziert wird als die oxydierenden Stickstoffverbindungen.

Die Mittel zur direkten Abscheidung des Goldes führen allgemein nur zu genauen Ergebnissen, wenn der störende Überschufs der Säuren, und aufserdem die störenden Metalle zuvor entfernt sind.

Eine Störung bewirkt zunächst das Silber. Die übliche Abscheidung desselben als Chlorid bei dem Verdünnen der goldhaltigen Lösung mit Wasser ist niemals vollständig, und das später gefällte Gold enthält immer eine Spur Silber. Auch das Kupfer gehört zu den störenden Metallen. Abgesehen davon, dafs es in sehr kleiner Menge mit in den Goldniederschlag übergehen kann, wirkt es indirekt schädlich. Es scheint noch nicht bekannt zu sein, dafs Kupferchlorid zu den Stoffen gehört, welche ebenso wie starke Oxydationsmittel der Salzsäure die Eigenschaft verleihen, Gold aufzulösen.

Eine Lösung von 6 g Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) in 30 g rauchender Salzsäure mit 2 g schwammförmigen Golde in Berührung nahm schon bei Zimmertemperatur merkliche Goldmengen auf; nach 5 Minuten langem Erwärmen auf 60° bei Luftzutritt enthielt die abfiltrierte Lösung 23 mg Gold, welches zum Teil schon bei dem Verdünnen mit Wasser kristallisch ausfiel, bei dem Erwärmen wieder in Lösung ging und beim Erkalten abermals gefällt wurde. Bei Abschlufs von Luft ist die Wirkung geringer. Vermutlich handelt es sich bei dieser noch näher zu begründenden Reaktion um Verschiebung chemischer Gleichgewichte in dem Sinne:

$$CuCl_2 + Au \rightleftarrows CuCl + AuCl,$$

d. h. um eine Übertragung des Chlors auf das Gold und die Überführung beider Metalle in Monochloride (Cupro- und Auroionen), welche durch die Luft leicht oxydierbar sind.

Bleibt eine kupferhaltige Goldmünze mit konzentrierter Salzsäure an der Luft einige Tage in Berührung, so färbt sich die Säure gelb und enthält mehr Gold als Kupfer. Als Fehlerquelle kommt diese Reaktion offenbar da in Betracht, wo kupferhaltiges Gold zur Reinigung mit starker Salzsäure behandelt wird, wie es z. B. bei dem durch Oxalsäure gefällten mit Kupferoxalat untermischten Golde häufig geschieht.

Von den Platinmetallen weifs man, dafs sie durch Schwefeldioxyd zum Teil zugleich mit dem Golde gefällt werden, und in noch höherem Mafse gilt dies für die Fällung mit salzsaurem Hydrazin, welches sowohl Platin als Palladium aus Chloridlösung niederzuschlagen erlaubt, sich also zur genauen Abscheidung des Goldes aus platinhaltigen Lösungen nicht eignen würde.[1] Ebenso ist das Tellur aus salzsaurer Lösung durch schweflige Säure, leichter aber noch durch Hydrazin fällbar und kann sich dem Golde beimischen. Anwesendes Blei kann das Gold als Sulfat verunreinigen, wenn der Lösung durch das Reduktionsmittel Schwefelsäure zugeführt wird.

Enthält die Lösung solche störenden Metalle, so würde es ganz aussichtslos sein, ihre Beseitigung vor dem Golde durch Fällungsmethoden zu versuchen; eher könnte es nützlich sein, die Konzentration der Metalle zu vermindern, indem man das zunächst gefällte unreine Gold wieder auflöst und die Fällung wiederholt. An Stelle solcher wiederholten Fällungen schien sich ein zweckmäfsiger Weg zur Trennung der Metalle in dem Ausschütteln der Chloridlösung mit Äther zu bieten, welcher das Goldchlorid bekanntlich löst. Für

[1] Jannasch und v. Mayer, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **38** (1905), 2129.

den qualitativen Nachweis des Goldes neben den Platinmetallen und den verschiedensten anderen Stoffen habe ich diesen Weg in Gemeinschaft mit R. Dietz schon 1898 empfohlen.[1] Döring[2] fand 1900 die Extraktion mit Äther sehr geeignet zur Bestimmung kleiner Goldmengen in Erzen. Im folgenden möchte ich zeigen, dafs das erwähnte Prinzip sich allgemein für die quantitative Goldanalyse verwerten läfst, und zwar in einer Weise, welche sich dem bekannten Verfahren der Eisenanalyse von Rothe[3] an die Seite stellt; ein wesentlicher Unterschied besteht aber darin, dafs man hier auf das mit dem Äther abgeschiedene Eisenchlorid gewöhnlich verzichtet, während im ersten Falle die ätherische Lösung zur direkten Bestimmung des Goldes dienen soll.

Aufser den Chloriden von Kupfer, Kobalt, Nickel, Mangan usw. (den Verunreinigungen des Eisens), deren Verhalten zum Äther durch die ausführlichen Untersuchungen von Rothe bekannt ist, kommen für die Goldlegierungen die Chloride von Silber, Blei, Wismut, Arsen, Antimon, Zinn, Tellur usw., sowie die von den Platinmetallen hinzu, für welche die Trennung durch Äther ebenfalls in Frage kommt. Ein grofser Vorteil ist es, dafs man das Schüttelverfahren direkt mit den sauren Goldlösungen in Anwendung bringen kann, ohne zuvor den Überschufs der Salzsäure und Salpetersäure durch Eindampfen zu verjagen. Diese erweisen sich vielmehr für den Übergang des Goldes in die ätherische Lösung als vorteilhaft, ja notwendig.

II. Goldchlorid und Äther.

Das Goldchlorid ist als $AuCl_3$ in Äther löslich, bei Gegenwart von Salzsäure geht es aber als Hydrochlorid $HAuCl_4$ in die ätherische Lösung über.

Zur Orientierung über die Verteilung beim Schütteln zwischen der wässerigen und der ätherischen Schicht möge die folgende Zusammenstellung dienen. Je 1 g Gold, in Hydrochlorid übergeführt, wurde einerseits mit Wasser, andererseits mit 10%iger Salzsäure zu 100 ccm aufgelöst. Jede der beiden gleichwertigen Lösungen wurde wiederholt mit 100 ccm wasserhaltigem Äther geschüttelt. In den einzelnen Fraktionen wurde das Gold bestimmt in Prozenten des angewandten Metalls. Dabei ergab sich:

---

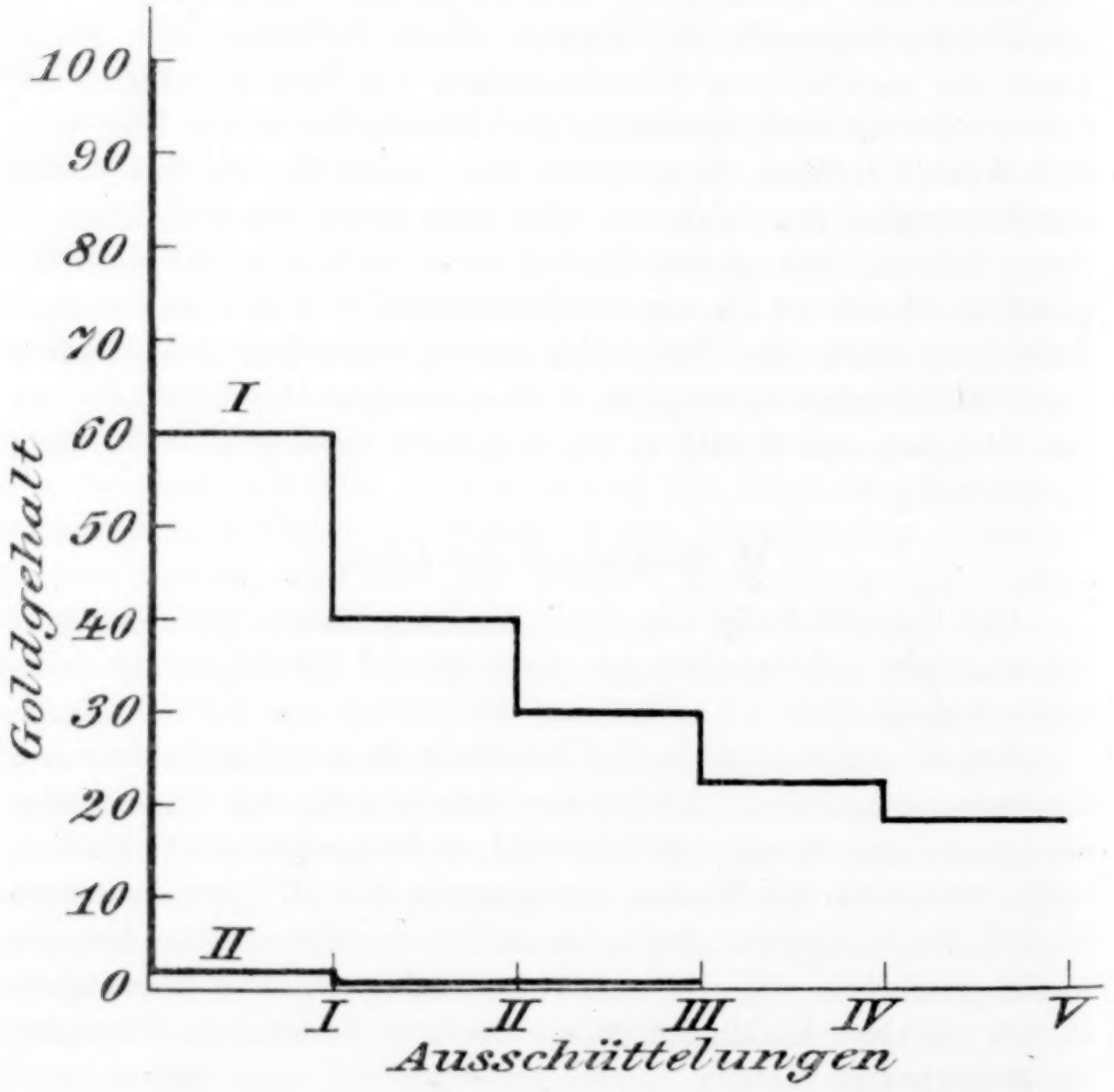
[1] Mylius und Dietz, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **31** (1898), 3187.

[2] Döring, *Berg- u. Hüttenm.-Ztg.* **1900**, Nr. 5, 7 u. 9.

[3] J. W. Rothe, *Mitt. d. Techn. Versuchsanst.* **10** (1892), 132.

Prozent des Gesamtgoldes.

$HAuCl_4$ in Wasser Ausschüttelung	*A* äther. Schicht	*W* wässer. Schicht	$\frac{A}{W}$
I	40.3	59.7	0.67
II	19.7	40.0	0.49
III	10.8	29.2	0.36
IV	6.7	22.5	0.30
V	4.6	17.9	0.26
$HAuCl_4$ in Salzsäure Ausschüttelung			
I	98.2	1.8	54.5
II	1.7	0.07	24.3
III	0.05	0.02	2.5



Während ein 5 maliges Ausschütteln der wässerigen Lösung nur 82.1 % des Goldes entzogen hat, ist die salzsaure Lösung bereits nach dem dritten Auszug so gut wie erschöpft, und die

ätherische Schicht erscheint farblos. Der ungleiche stufenartige Effekt, mit welcher das Gold bei der wiederholten Ätherbehandlung den beiden Lösungen entzogen wird, kann durch vorstehende Zeichnung veranschaulicht werden, in welcher der Linienzug I der wässerigen, II der salzsauren Lösung entspricht.

Der Rückgang des Teilungskoeffizienten $\frac{A}{W}$, welcher bei wiederholter Ausschüttelung der wässerigen Lösung zutage tritt, zeigt sich noch viel auffälliger bei einem stärkeren Wechsel der Konzentration an $HAuCl_4$. Bei dem einmaligen Ausschütteln der wässerigen Lösung vom Goldgehalt $10 - 1 - 0.1\,\%$ mit dem gleichen Volumen Äther ergaben sich die folgenden Werte:

Goldgehalt in 100 ccm Lösung	10 g	1 g	0.1 g
„ „ äther. Schicht A	8.9 g	0.40 g	0.012 g
„ „ wässer. Schicht W	1.1 g	0.60 g	0.088 g
Teilungskoeffizient $\frac{A}{W}$	8.1	0.67	0.14

Dies deutet auf eine wesentliche Konstitutionsverschiedenheit der in beiden Schichten gelösten Substanz. Nach KOHLRAUSCH sind die wässerigen Lösungen von Goldchlorid stark hydrolysiert und enthalten demnach sauerstoffhaltige (hydratische) Verbindungen; die ätherische Schicht aber enthält das Goldchlorid als $HAuCl_4$ in chemischer Vereinigung mit dem Äther.

III. Gold-Kupferchlorid.

Ebenso wie das neutrale und saure Goldchlorid löst sich auch das braune wasserfreie Kupferchlorid leicht in Äther, zum Unterschiede vom hydratischen Salz $CuCl_2 + 2H_2O$, welches darin fast unlöslich ist. Dampft man eine Lösung aus Gold- und Kupferchlorid zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit Wasser, so gelingt es aber nicht, der Lösung mit Äther das Goldchlorid zu entziehen; es wird in der wässerigen Lösung durch die Anwesenheit des hydratischen Kupferchlorids festgehalten, mit welchem es eine Doppelverbindung bildet. Die Existenz derselben im kristallisierten Zustande ist bis jetzt ihrer grofsen Löslichkeit wegen übersehen worden, die Literatur enthält keine Angabe darüber.

Man erhält die komplexe Verbindung durch Abdampfen der Lösungen von Kupferchlorid und saurem Goldchlorid im Verhältnis

$CuCl_2 + 2HAuCl_4$ auf dem Wasserbade. Zunächst scheiden sich grüne Kristalle von Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) ab; dieselben lösen sich aber bei weiterem Erwärmen in dem Mafse, als Salzsäure entweicht, wieder auf; zuletzt bleibt neben einer Spur Gold ein dunkler, kaum hygroskopischer Rückstand, aus dessen warmer wässeriger Lösung man bei dem Abkühlen glänzende, olivengrüne prismatische Kristalle der Verbindung $CuAu_2Cl_8 + 6H_2O$ erhält. Die Substanz braucht nur 10% Wasser zur Lösung bei 18°. Bei langsamem Verdunsten der Auflösung scheiden sich grofse rhombische Tafeln ab, welche nicht hygroskopisch sind.

Die Analyse ergab folgende Werte.

	Theorie		Versuch	
			I	II
Au_2	394.4	46.41	45.90	45.90 %
Cu	63.57	7.49	7.50	—
Cl_8	283.68	33.38	—	33.13
$6H_2O$	108	12.72	—	—
	849.65	100.0		

Auch durch Neutralisation der aufgelösten Säure $HAuCl_4$ mit Kupferkarbonat erhält man eine wässerige Lösung der gleichen Verbindung, welche bei dem Abdampfen kristallisch zurückbleibt. Die Kristalle geben bei 100° kein Wasser ab; sie schmelzen bei 142° ohne wesentliche Zersetzung. Erst jenseits 200° tritt unter Abgabe von Wasser und Chlor tiefgreifende Zersetzung ein, wobei metallisches Gold auftritt.

Das Kupfer-Goldchlorid schliefst sich in Zusammensetzung und Eigenschaften den zahlreichen bekannten Metallderivaten der Chlorgoldwasserstoffsäure $HAuCl_4$ vollkommen an, besonders den Verbindungen $Ca(AuCl_4)_2.6H_2O$ und $Sr(AuCl_4)_2.6H_2O$, während die Verbindungen mit Zink-, Mangan- und Nickelchlorid reicher an Kristallwasser sind. In der Lösung solcher Metallsalze ist der anodische Teil durch die Verbindung mit den Metallen vor dem Übergang in den Äther geschützt; sobald man aber durch Salzsäure die Chlorgoldwasserstoffsäure in Freiheit setzt, geht dieselbe leicht in die ätherische Schicht über. 2.155 g des Kupfergoldchlorids (1 g Gold enthaltend) wurden mit Wasser zu 100 ccm gelöst und mit 100 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht enthielt 0.0406 g oder 4% des Gesamtgoldes. Derselbe Versuch unter Zusatz von 0.185 g Chlorwasserstoff (der zum Freimachen der Säure $HAuCl_4$ nötigen Menge) ergab in der Ätherschicht 0.45 g oder 45%

des Goldes, also etwa ebensoviel wie bei den entsprechenden Versuchen ohne Kupferchlorid.

Will man demnach bei der Analyse das Goldchlorid von den übrigen Chloriden durch Äther trennen, so hat man für einen Überschufs an Salzsäure zu sorgen. Auch eine kleine Menge Salpetersäure ist dabei erwünscht, um der etwaigen Reduktion des Goldes durch den Äther entgegen zu wirken.

Aus salzsaurer Lösung wird das Goldchlorid durch reinen Äther ohne Zersetzung aufgenommen. Enthält die Lösung aber Goldchlorür, so entsteht in der ätherischen Schicht sogleich eine geringe Trübung durch metallisches Gold.

IV. Metallchloride und Äther.

Die folgende Zusammenstellung soll eine vergleichende Übersicht geben über das Verhalten der Lösungen einiger wichtiger Metallchloride gegen Äther bei wechselnder Salzsäurekonzentration.

Tabelle.

1 g Metall als Chlorid in 100 ccm Lösung mit 100 ccm Äther geschüttelt. Gehalt der äther. Schicht in Prozenten des Gesamtmetalls.[1]

Metall	als Chlorid	10%ige Salzsäure	1%ige Salzsäure	Wasser
Quecksilber	$HgCl_2$	0 4	13	69.4
Gold	$HAuCl_4$	98.2	85	40.3
Eisen	$FeCl_3$	8	Spur	—
Antimon	$SbCl_3$	22	0.3	—
Zinn	$SnCl_4$	23	0.8	—
Arsen	$AsCl_3$	7.3	0.2	—
Tellur	$TeCl_4$	3.0	Spur	—
Kupfer	$CuCl_2$	0.05	„	—
Zink	$ZnCl_2$	0.03	„	—
Nickel	$NiCl_2$	0.01	„	—
Blei	$PbCl_2$	—	—	—
Silber	$AgCl$	—	—	—
Platin	$PtCl_4$	0.01	Spur	Spur
Palladium	$PdCl_2$	0.01	„	0.02
Iridium	H_2IrCl_6	0.02	„	Spur

[1] Der Ausdruck „Spur“ bedeutet einen Betrag in der Ordnung von 0.01 %, während der Strich einen verschwindend keinen Betrag anzeigt. Die Tabelle soll im wesentlichen zur Orientierung über die Gröfsenordnung der Werte dienen und verlangt, schon hinsichtlich der Genauigkeit, eine ergänzende Bearbeitung.

Je 1 g Metall wurde als Chlorid bei Parallelversuchen erstens mit Salzsäure von 10%, zweitens mit solcher von 1% Chlorwasserstoff, drittens mit Wasser zu je 100 ccm vermischt, wobei teils eine Lösung, teils eine Suspension entstand. Die jedesmalige Mischung wurde ohne Rücksicht auf die suspendierten Stoffe mit je 100 ccm Äther geschüttelt. Der Metallgehalt der ätherischen Schicht wurde darauf bestimmt und in Prozent des Gesamtmetalles verzeichnet. Die Metallchloride sind gewählt worden ohne Rücksicht auf die Wirksamkeit von Königswasser, welches z. T. andere Verbindungen, nämlich Sb_2Cl_5 und As_2Cl_5 resp. H_3AsO_4 ergeben würde.

Für den Äther als Lösungsmittel ist es bekannt, dafs er leichter Chloride als Oxyde aufnimmt. Es ist daher verständlich, dafs der Äther in dem Mafse seine Aufnahmefähigkeit für die gelösten Metallchloride verliert, als diese bei verminderter Konzentration der Salzsäure hydrolytisch in Oxydverbindungen übergeführt werden, wie es bei Arsen-, Antimon-, Tellurchlorid usw. augenscheinlich der Fall ist. Hier führt das Zusammenbringen der Chloride mit Wasser oder mit 1%iger Salzsäure sogleich zur Abscheidung von arseniger, antimoniger und telluriger Säure, welche in Äther unlöslich sind.

Die Indifferenz der Oxydverbindungen gegen Äther teilen auch meist die hydratischen Verbindungen der Chloride, wie sie in den Kristallarten $CuCl_2.2H_2O$ — $ZnCl_2.2^1/_2H_2O$ — $NiCl_2.6H_2O$ — $FeCl_3.6H_2O$ — $SnCl_4.2H_2O$ usw. vorliegen. Wenn man von stark salzsauren Lösungen zu verdünnteren übergeht, wird daher die zunehmende Hydratation der Chloridmoleküle schon genügen, eine Verschiebung der Gleichgewichte im Sinne einer verminderten Salzkonzentration in der Ätherschicht hervorzurufen.

Von diesem Typus der Chloride unterscheidet sich sehr auffällig das Quecksilberchlorid, dessen Aufnahme in den Äther umgekehrt mit der Verminderung der Säurekonzentration stark zunimmt. Dies ist dadurch verständlich, dafs das Quecksilberchlorid weder Kristallwasser enthält noch hydrolytisch in Oxydverbindungen übergeht. Dagegen sind kristallisierte Verbindungen mit Salzsäure bekannt, z. B. $HgCl_2.2HCl.7H_2O$, welche gebundenes Wasser enthalten und sich in Wasser äufserst leicht, in Äther aber nicht auflösen.

Zum Unterschiede von Quecksilberchlorid wird das Goldchlorid in seiner Verbindung mit Salzsäure, $HAuCl_4$, äufserst leicht durch Äther aufgenommen, wenn freie Salzsäure zugegen ist.

In rein wässerigen Lösungen ist das saure Goldchlorid nach

Kohlrausch stark hydrolysiert, jedoch bei weitem nicht so stark als das damit vergleichbare saure Eisenchlorid, $HClO_4$, welches schon in 1%iger Salzsäure gröfstenteils zersetzt ist. Die Übersicht ergibt demnach:

1. Aus stark salzsaurer Lösung geht am leichtesten Gold, in höherem Betrage auch Eisen, Zinn, Antimon, Arsen und Tellur in den Äther über; merklich Quecksilber, Kupfer, Zink und die Platinmetalle, kaum merklich aber Silber und Blei.

2. Aus schwach salzsaurer Lösung wird am leichtesten das Goldchlorid aufgenommen. Die meisten anderen Chloride gehen nur zu geringem Betrage in den Äther über; Quecksilber aber in beträchtlicher Menge.

3. Aus rein wässeriger Lösung geht das Quecksilberchlorid leichter in den Äther über als das Goldchlorid, während alle anderen Chloride kaum in Spuren aufgenommen werden.

Wenn das Ergebnis dieser Übersicht zur Analyse der Goldlegierungen Anwendung finden soll, so mufs feststehen, dafs die überwiegende Menge von saurem Goldchlorid, welche in den Äther aufgenommen wird, nicht ihrerseits auch eine lösende Wirkung auf die übrigen Metallchloride ausübt, so dafs diese ebenfalls in den ätherischen Auszug übergehen. Die Prüfung hat ergeben, dafs unter den mitgeteilten Versuchsbedingungen eine derartig vermittelnde Wirkung des Goldchlorids kaum stattfindet. Neben diesem sind in dem Ätherauszug die fremden Chloride nur in den Beträgen enthalten, welche aus der vorstehenden Übersicht zu folgern sind.

V. Gereinigtes Gold.

Die Beschaffung reinen Goldes ist für die Technik von Bedeutung, erfordert aber mühsame Arbeit und erheblichen Zeitaufwand. Zur Herstellung absolut reinen Goldes schlug G. Krüss[1] folgenden Weg ein:

1. Auflösen von sehr reinem Gold in Königswasser.
2. Abdampfen.
3. Längere Behandlung mit viel Wasser zur Ablagerung des Chlorsilbers.
4. Fällung des Goldes mit schwefliger Säure, Oxalsäure oder Eisenchlorür.
5. Auskochen mit konzentrierter Schwefelsäure.

[1] G. Krüss, *Lieb. Ann.* **238** (1887), 43 ff.

6. Schmelzen mit Kaliumbisulfat.
7. Schmelzen mit Salpeter.
8. Lösen in Königswasser.
9. Eindampfen.
10. Wiederholung der Fällung mit schwefliger Säure usw.

Nach Roberts-Austen nimmt die Abscheidung des Silberchlorids aus verdünnter Lösung allein 3 Wochen in Anspruch.

Zur Prüfung des Ätherverfahrens für die Reinigung des Goldes wurden folgende Versuche ausgeführt.

10 g reines Gold wurde mit 10 g Salpetersäure, 30 g Salzsäure und Wasser zu 100 ccm gelöst; die Lösung wurde mit je 1 mg aufgelöstem Silber, Kupfer, Eisen und Platin versetzt und dann in rationeller Weise in 6maliger Wiederholung mit im ganzen 250 ccm Äther ausgeschüttelt. Die farblose wässerige Schicht wurde verdunstet; der sehr kleine Rückstand, in ein wenig Salzsäure gelöst, ergab bei dem Zusatz von Wasser 1. eine weifse Fällung von Silberchlorid. Das Filtrat eingedampft ergab 2. mit Chlorammonium gelben Platinsalmiak; das Filtrat davon lieferte mit Ammoniak 3. einen braunen Niederschlag von Eisenhydroxyd, und das Filtrat davon zeigte nach der Konzentration 4. die blaue Farbe des ammoniakalischen Kupfers. Die in dem Betrage 1 : 10 000 vorhandenen Verunreinigungen des Goldes wurden also leicht wiedergefunden. Auch zehnfach geringere Mengen der Verunreinigungen sind auf diesem Wege noch nachweisbar.

Bei dieser grofsen Empfindlichkeit wird man die Äthermethode zur bequemen Prüfung des Feingoldes auf seine Verunreinigungen an Stelle anderer sehr zeitraubender Methoden verwenden können. Das reinste Gold, welches sich die Königliche Münze zu Berlin als Kontrollgold verschaffen konnte, war in gewalzten Blechen von der norddeutschen Affinerie in Hamburg bezogen worden. Eine mir zugänglich gemachte Probe von 63 g ergab bei der hier geschilderten Art der Analyse an Verunreinigungen:

0.0075 g Silber = 0.012 %
0.0009 g Kupfer = 0.0015 „
0.0021 g Eisen = 0.0033 „
0.017 %

Das Metall enthielt demnach 99.983 % Gold.

Das aus der ätherischen Lösung mit schwefliger Säure zurückgewonnene Gold zeigte sich frei von Silber, Kupfer und Eisen.

20 g desselben, in Königswasser gelöst und eingedampft, dann mit Wasser zu einem Liter verdünnt, ergaben eine Lösung, welche innerhalb 8 Tagen ein wenig kristallisiertes Gold absetzte; Silberchlorid konnte darin nicht aufgefunden werden. 20 g des Goldes wurde 1 Stunde lang mit geschmolzenem Kaliumbisulfat erhitzt. Der erstarrte Salzauszug war weifs; die wässerige 100 ccm betragende Lösung blieb bei dem Durchleiten von Schwefelwasserstoff völlig farblos.

Es ist also nicht schwierig, in kurzer Zeit unreines Gold nach dem Ätherverfahren soweit zu reinigen, dafs es in der Technik als Normalgold Verwendung finden kann. Bei dieser Reinigung des Goldes können die gesamten Verunreinigungen leicht auf den geringen Betrag von ein tausendstel Prozent herabgedrückt werden.

VI. Analytische Trennungen.

Es empfiehlt sich, die gewöhnlichen Näherungsanalysen, bei welchen ein Fehler von $\pm 0.1\,\%$ des bestimmten Metalls durchaus zulässig erscheint, zu unterscheiden von den Präzisionsanalysen, bei welchen als zulässige Fehlergrenze ein kleinerer Wert in Aussicht zu nehmen ist.

Soll bei der Analyse von Metallegierungen das Gold im ersteren Sinne, also ohne den Anspruch einer ungewöhnlichen Genauigkeit, bestimmt werden, so kann man[1] allgemein nach folgendem Schema verfahren:

A. Die Legierung wird in einer ausreichenden Menge verdünntem Königswasser gelöst; etwa ausgeschiedenes Silberchlorid wird abfiltriert.

B. Für das Ausschütteln mit Äther ist es zweckmäfsig, dafs die Lösung 5—10 % Metall und 5—10 % Gesamtchlorwasserstoff enthält. Suspendierte Stoffe sind im allgemeinen nicht störend. Das Ausschütteln wird 4—5 mal wiederholt. Bei Anwendung von 1 g Metall in 20 ccm Lösung würde man $20 + 10 + 10 + 10 = 50$ ccm Äther benutzen können.

Hinsichtlich des Scheideapparates vgl. weiter unten S. 219.

C. Aus den vereinigten Ätherauszügen wird nach Zusatz von 10 ccm Wasser der Äther abdestilliert.

---

[1] Wenn nicht die direkte Fällung anwendbar ist.

D. Die im Kolben befindliche Goldlösung wird einige Minuten mit schwefliger Säure erwärmt, das gefällte Gold wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und nach schwachem Glühen im Tiegel gegewogen.

Für die Trennung des Goldes von Kupfer wurde festgestellt, dafs man durch Ausschütteln mit Äther noch $^1/_{10}$ mg Gold neben 10 g Kupfer auffinden, also eine sehr vollkommene Trennung erzielen kann; das Analoge gilt vom Silber, wenn man das Filtrat vom Chlorsilber zum Ausschütteln benutzt.

Aus den folgenden Beleganalysen geht hervor, dafs das Gold von allen Metallen auf die angegebene Weise trennbar ist, selbst vom Quecksilber, sowie von Arsen, Antimon und Zinn, mit welchem es bei der Gruppenanalyse gewöhnlich vereint gefunden wird. Bei den flüchtigen Chloriden dieser Metalle ist zu beachten, dafs sie zum Teil mit in den ätherischen Auszug übergehen, bei der geringen Konzentration durch schweflige Säure aber in der sauern Lösung

Nr.	Die Mischung enthält in g	Gold bei der Analyse gefunden in g	Fehler in % des Goldes
1	Gold 0.3003 Kupfer 0.1478	0.2999	−0.13
2	Gold 1.2056 Blei 0.3000 Zinn 0.4030	1.2041	−0.12
3	Gold 0.5000 Quecksilber 0.5000	0.4998	−0.04
4	Gold 3.6857 Platin 0.7691	3.6848	−0.02
5	Gold 4.0275 Palladium 0.4550	4.0275	—
6	Gold 2.0100 Iridium 0.50	2.0120	+0.10
7	Gold 2.0009 Tellur 0.4429	1.9986	−0.11
8	Gold 3.9266 Blei, Zink, Cadmium, Arsen, Antimon, Thallium, Eisen, Nickel, Kobalt, je 0.1, zusammen 0.9 g	3.9236	−0.07

nicht gefällt werden. Selbst vom Tellur, welches langsam durch schweflige Säure fällbar ist, läfst sich das Gold, wie das Beispiel 7 zeigt, in befriedigender Weise trennen, wenn man zum Ausschütteln nicht zu konzentrierte salzsaure Lösungen in Anwendung bringt.

VII. Präzisionsbestimmungen.

Gegen die beschriebene, für die meisten Zwecke genügende Form der Analyse kann man einwenden, dafs trotz des wiederholten Ausschüttelns mit Äther ein sehr kleiner Teil des Goldes in der wässerigen Schicht verbleibt und für die Bestimmung verloren geht; dieser Teil ist um so gröfser, je vollständiger man die fremden Metallchloride durch Verdünnen der Lösung vor dem Eindringen in den Äther zu schützen sucht. Handelt es sich um Präzisionsanalysen, so darf man diesen Verlust nicht unberücksichtigt lassen. Man begnügt sich dann zweckmäfsig mit einer doppelten Ausschüttelung, welche den Haupteil des Goldes beseitigt, konzentriert die wässerige Schicht, führt die Chloride in Sulfate über und bringt den kleinen Rest des Goldes durch schweflige Säure oder Hydrazin zur Abscheidung. Hier tritt aber leicht der oben besprochene Fall ein, dafs sich die fremden Metalle störend bemerkbar machen. Namentlich die Platinmetalle werden hier mit dem Golde gefällt; der kleine Goldniederschlag bedarf daher noch einer Reinigung, welche nach abermaliger Auflösung, bei sehr kleinem Volumen, wiederum durch das Ätherverfahren bewirkt wird.

Bei Präzisionsanalysen dieser Art, mit einer gröfseren Materialmenge ausgeführt, ist es nicht schwer, den unvermeidlichen Verlust auf ein hundertstel Prozent des Goldgehaltes zu beschränken.

Beleganalysen.

1. 39.0726 g Gold wurden mit 4.4 g Kupfer in Königswasser aufgelöst unter Hinzufügen von 0.45 g Silber als Nitrat. Das bei der Analyse wiedergefundene Gold betrug 39.0724 g; Verlust = 0.0005 %.

2. 38.4647 g Gold, 3.85 g Kupfer, 0.4 g Silber wurden mit Königswasser in Lösung, resp. Suspension gebracht.

Wiedergefundenes Gold = 38.4624 g. Verlust = 0.006 %.

3. a) 20.8370 g Englische Sovereigns ergaben 19.0993 g Gold = 91.66 %.

b) 17.3033 g Englische Sovereigns ergaben 15.8626 g Gold = 91.67 %.

c) 7.9547 g Englische Sovereigns ergaben 7.2925 g Gold = 91.67 %.

Gesetzlich vorgeschrieben 91.67 %.

Die Nebenbestandteile der Legierung sind mit um so gröfserer Genauigkeit zu bestimmen, je gröfser ihr Gehalt ist; bei den geringeren Verunreinigungen wird man sich begnügen, die Gröfsenordnung festzustellen, und die kleinsten Verunreinigungen entziehen sich der Wahrnehmung.

Zweiter Teil.

Spezielle Münzanalyse.

Da die Genauigkeit chemischer Analysen bei bestimmten Methoden in hohem Grade abhängig ist von der Sorgfalt, welche man der Handhabung widmet, so erscheint es nicht überflüssig, die wenig gebräuchlichen Vorgänge an einem bestimmten Beispiel zu beschreiben. Als Aufgabe sei die vollständige Analyse einer Münzlegierung gewählt. Wenn man darin neben dem Golde alle in kleiner Menge vorhandenen Verunreinigungen bestimmt, so kann man das Kupfer aus der Differenz ermitteln und auf eine direkte Bestimmung desselben verzichten.

Je nach den zu stellenden Anforderungen wird man kleinere oder gröfsere Mengen des Materiales (8—100 g) in Anwendung bringen. Der folgende analytische Gang bezieht sich auf die Verwendung eines Goldstückes im Gewicht von 8 g.

A. Geräte.

Die Anwendung ätherischer Lösungen in der analytischen Chemie erfordert einige besondere Geräte, mit deren Hilfe man Verluste bei der Trennung der Schichten und dem Umfüllen der Lösungen leicht vermeidet.

1. Der Lösungskolben (Fig. 1). Inhalt ca. 200 ccm mit eingeschliffenem Aufsatzrohr; das U-förmige Ende dient zur Aufnahme einiger Tropfen Wasser als Waschmittel für das entweichende Gas.

2. Der Heberkolben (Fig. 2). Inhalt 30—500 ccm, mit kapillarem Heberrohr zum Trennen und Umfüllen der ätherischen Lösungen.

3. Der Scheidekolben (Fig. 3). Inhalt 20—200 ccm; die beide Gefäfse verbindende Kapillare erlaubt ein wiederholtes Herauf-

drücken der abgeflossenen wässerigen Schicht in das obere Gefäfs zu erneutem Ausschütteln mit Äther.

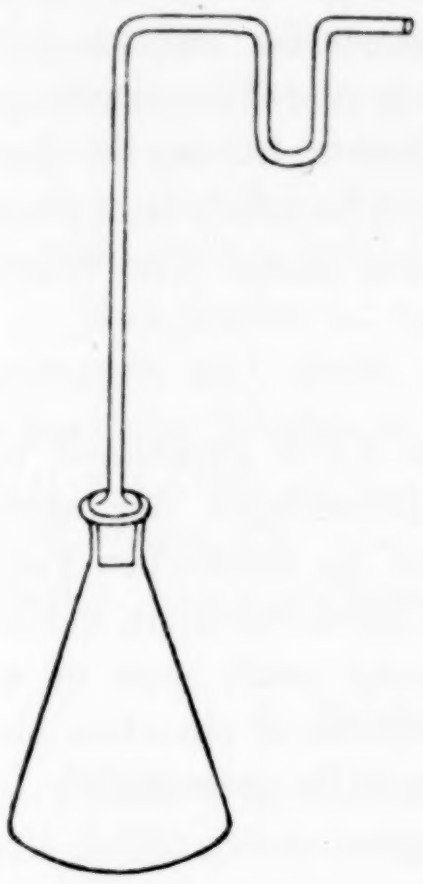


Fig. 1.

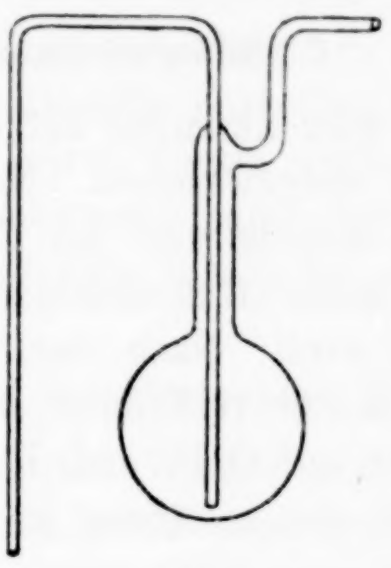


Fig. 2.

Fig. 3.

4. Der Destillationskolben (Fig. 4). Inhalt 100—500 ccm, mit eingeschliffenem Dampfrohr; der zweite geschlossene Rohransatz dient nur als Handhabe.

Fig. 4.

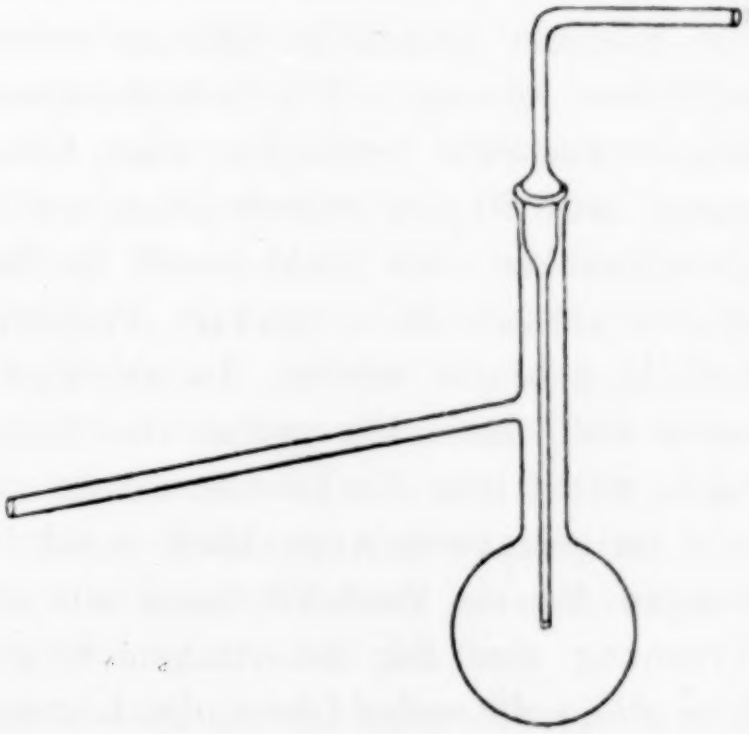


Fig. 5.

5. Der Quarzkolben (Fig. 5). Inhalt 15 ccm, mit eingeschliffenem Gasleitungsrohr ist zum Erhitzen fester Salze im Chlorstrome unentbehrlich.

B. Auflösung.

Die gereinigte und gewogene Münze (ca. 8 g) wird im Lösungskolben (Fig. 1) mit 40 g Wasser, 8 g konzentrierter Salpetersäure und 24 g konzentrierter Salzsäure bei zunehmender Temperatur gelöst. Nach dem Erkalten saugt man die geklärte Lösung in einen Heberkolben (Fig. 2) von ca. 300 ccm Inhalt, übergiefst das zurückbleibende Chlorsilber mit 15 ccm Wasser und saugt das Waschwasser nach.

C. Silberbestimmung.

Das Chlorsilber wird nunmehr auf einem Filter gesammelt und mit 20 ccm Wasser ausgewaschen. Nach Hinzufügen der später erhaltenen kleineren Anteile wird das Chlorid im Roseschen Tiegel durch Erhitzen mit Wasserstoff zu metallischem Silber reduziert, welches als solches gewogen wird. Nach der Wägung prüft man es auf seine Löslichkeit in kalter verdünnter Salpetersäure; ein etwa bleibender Rückstand ist auf Gold und Platinmetalle (namentlich Iridium!) zu verarbeiten und in Abzug zu bringen.

D. Ausschütteln des Goldchlorids.

Zu dieser Operation ist der in Fig. 3 bezeichnete Scheidekolben von etwa 150 ccm Inhalt sehr geeignet. Hier wie bei anderen Scheidetrichtern bilden aber die Schliffflächen des Hahnes sowie des Stöpsels schädliche Räume, welche Spuren der Lösungen einschliefsen können. Ein Scheidekolben ist entbehrlich, wenn man folgendermafsen verfährt. Zur Lösung in dem Heberkolben saugt man 80 ccm reinen Äther ein und führt durch wiederholtes Umschwenken das Goldchlorid in den Äther über; alle sich am Boden ansammelnde schwere Tropfen müssen dabei in die obere Schicht gebracht werden. Darauf bläst man die untere grüne Schicht unter der ätherischen gelben Goldlösung in den Lösungskolben zurück, wobei man die Lösung zuletzt nur tropfenweise abfliefsen läfst, und im geeigneten Augenblick durch Neigen des Kolbens oder durch Saugen für ein Zurückströmen aus der Kapillare sorgt, damit die Trennung von der ätherischen Schicht möglichst vollständig ist. Die grüne wässerige Lösung im Lösungskolben wird jetzt mit 40 ccm Äther durch Umschwenken gewaschen, darauf mit Hilfe einer zweiten Pipette durch Aufsaugen von der ätherischen Schicht möglichst getrennt und in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Man saugt jetzt das Waschwasser vom Chlorsilber (vgl. C) in den

Heberkolben und wäscht damit die ätherische Goldlösung durch Umschwenken; darauf wird die wässerige Schicht, wie das erste Mal, in den Lösungskolben übergeführt, dort mit der verdünnten ätherischen Lösung geschüttelt, von dieser durch Absaugen getrennt und mit in die Abdampfschale gebracht; die ätherische Schicht aber wird in den Heberkolben gesaugt, welcher nunmehr fast den ganzen Goldgehalt der Münze aufgenommen hat.

Man wartet so lange, bis die ätherische Goldlösung völlig klar geworden ist,[1] gießt sie dann vorsichtig von den zurückbleibenden wässerigen Tropfen in den Destillationskolben ab und spült wiederholt mit Äther nach. Die leeren Geräte werden mit Wasser wiederholt ausgespült; das Waschwasser samt den darin etwa suspendierten Niederschlägen wird zum Inhalt der Abdampfschale gefügt.

E. Gewinnung des Restgoldes, Bleisulfat.

Nach dem Abdampfen von Wasser und Säure hinterläßt die mit Äther geschüttelte grüne, noch etwas goldhaltige Lösung einen Rückstand, welcher zum größten Teil aus Kupferchlorid besteht. Derselbe kann zunächst auf flüchtige Metallchloride untersucht werden (siehe weiter unten). Soll dies unterbleiben, so wird der Rückstand mit etwa 3 Tropfen Salpetersäure (zur Vermeidung basischen Salzes) und 200 ccm Wasser erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man von ausgeschiedenem Chlorsilber ab, welches ausgewaschen und der Hauptmenge (siehe C) hinzugefügt wird. Das Filtrat wird nunmehr mit 1.5 g Schwefelsäure abermals bis zur Trockne verdampft; man löst den Rückstand in 10 ccm Wasser, fügt 5 ccm wässerige schweflige Säure hinzu und wiederholt das Eindampfen bis zum vollständigen Verjagen der Salzsäure. Der trockne Sulfatrückstand wird wieder mit 10 ccm Wasser und 5 ccm schwefligsaure Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten filtriert man den dunklen Niederschlag, welcher neben dem Golde Platinmetalle, sowie das vorhandene Bleisulfat enthält, ab und wäscht ihn (wenn man das Blei nicht bestimmen will) mit Wasser, im anderen Falle mit verdünnter Schwefelsäure (und später mit Alkohol).

Das Bleisulfat ist sodann durch wiederholtes Übergießen mit konzentrierter Ammoniumacetatlösung aus dem Goldniederschlage

[1] Die Klärung erfolgt nur leicht, wenn das spezifische Gewicht der Ätherlösung wesentlich geringer ist als 1; die Lösung darf daher nicht mehr als etwa 6 g Gold in 100 ccm enthalten.

zu entfernen, und kann nach dem Verdampfen des Filtrates zur Bleibestimmung durch Behandlung mit Königswasser und Abdampfen mit Schwefelsäure usw. gereinigt werden. Den Goldniederschlag löst man in verdünntem Königswasser und extrahiert die etwa 3 ccm betragende Lösung 3—4 mal mit Äther, welcher nach dem letzten Schütteln farblos sein mufs, während die wässerige Schicht von den Chloriden der Platinmetalle braun gefärbt erscheint. Zu dieser Trennung dient ein Scheidekolben (Fig. 3) kleinsten Kalibers. Die so erhaltene ätherische Goldlösung wird mit Hilfe eines Heberkölbchens zu der ätherischen Hauptlösung (vgl. D) gefügt.

F. Ätherdestillation.

Zur ätherischen Goldlösung im Destillationskolben (Fig. 4) bringt man 20 ccm Wasser; würde man dies unterlassen, so könnten bei starker Konzentration unerwünschte Reaktionen eintreten.

Das Abdestillieren des Äthers geschieht nach dem Einsetzen des Kolbens in ein Wasserbad, welches so langsam erwärmt wird, dafs der Äther ohne wesentliche Siedeerscheinung übergeht; zuletzt kann man bis auf 100° erwärmen. Ein Verspritzen ist auf diese Weise nicht zu befürchten. Bei äufserster Sorgfalt kann man das Destillat noch einmal destillieren, und findet dann gelegentlich im Rückstande noch etwa $^1/_{100}$ mg Gold.

G. Reduktion des Goldes.

Die konzentrierte Goldchloridlösung im Destillationskolben enthält gewöhnlich schon ein wenig reduziertes Gold in Kristallen. Ohne Rücksicht darauf setzt man jetzt wässerige schweflige Säure portionsweise hinzu, wobei mit der Fällung des kristallischen Goldes eine mäfsige Erwärmung auftritt; die zunehmende Verdünnung begünstigt die Vollständigkeit der Fällung. Wenn die Lösung ihre gelbe Färbung verloren hat, fügt man noch einen kleinen Überschufs von schwefliger Säure hinzu und erwärmt den Kolben mit aufgesetztem Helm auf dem Wasserbade einige Minuten, bis die Gasentwickelung aufhört und die Lösung völlig klar und farblos geworden ist.

Das bräunlich gelbe, ein wenig zusammengeballte Gold wird mit Wasser zunächst durch Dekantation, dann auf dem Filter bis zum Aufhören der Chlorreaktion gewaschen, dann getrocknet, im

Porzellantiegel auf sehr schwache Glühhitze gebracht und nebst der Filterasche gewogen.

Die im Filtrat vorhandenen Spuren von Gold übersteigen oder erreichen selten 0.1 mg. Man kann sie bestimmen, indem man die Lösung durch Erwärmen von der schwefligen Säure befreit und mit Schwefelwasserstoff ausfällt. Das Sulfid, welches auch eine Spur Kupfer enthält, wird mit dem Filter verbrannt; aus der Chloridlösung kann das Gold mit Äther aufgenommen und an der Hand einer Vergleichslösung kolorimetrisch bestimmt werden, da die durch Goldchlorid bewirkte Gelbfärbung noch in den verdünntesten Lösungen sehr intensiv ist.

H. Kupfer.

Der Zweck der Münzanalyse wird häufig nicht nur auf die genaue Bestimmung des Goldes, sondern auch auf die Nebenbestandteile gerichtet sein, von welchen das Kupfer an Masse die übrigen überwiegt.

Das Kupfer kann leicht als Sulfid bestimmt werden, wobei man aber die Möglichkeit ins Auge fassen mufs, dafs der im Wasserstoff geglühte Niederschlag Platinmetalle als solche enthalten kann, welche nachträglich zu isolieren und vom Gewicht in Abzug zu bringen sind. Kupferfraktionen unter 1 mg bestimmt man zweckmäfsig kolorimetrisch in ammoniakalischer Lösung.

I. Flüchtige Metalle.

Arsen, Antimon, Wismut, Tellur, Zinn und ähnliche Metalle müssen als flüchtige Chloride durch Destillation von den Hauptbestandteilen getrennt werden. Gewöhnlich sind sie, wenn überhaupt, in so geringer Menge vorhanden, dafs zu ihrer Bestimmung wenigstens 100 g der Legierung notwendig ist. Bei dem besprochenen analytischen Gange verwendet man dazu den Abdampfrückstand[1] der mit Äther ausgeschüttelten Chloridlösung, welcher zumeist aus Kupferchlorid besteht. Derselbe wird in Quarzkölbchen (Fig. 5) allmählich bis zum Glühen erhitzt, wobei die zur Austreibung der flüchtigen Chloride nötige Menge Chlor durch Zersetzung

[1] Wenn der Einwand zu erheben ist, dafs Spuren der Chloride sich schon bei dem Abdampfen der Lösung verflüchtigen, so mufs das Konzentrieren der Lösung durch Destillation aus einem Kolben geschehen. Mit Schwefelwasserstoff wird man im Destillat wenigstens Spuren von Kupfer finden.

des Kupferchlorids entsteht. Durch einen Strom von reinem Wasserstoff sorgt man gegen Ende des Versuches dafür, dafs die Dämpfe unter intermediärer Entwickelung von Chlorwasserstoff völlig in die wasserhaltige Vorlage verdrängt werden, dabei darf die Reduktion über das Kupferchlorür hinaus bis zur Bildung von metallischem Kupfer fortschreiten.

Der Übertritt einer Spur Kupferchlorid mit den flüchtigen Chloriden in die Vorlage läfst sich nicht vermeiden. Man prüft die salzsaure Lösung zunächst auf Tellur durch Erwärmen mit salzsaurem Hydrazin,[1] entfernt dann das Kupfer nebst Wismut in ammoniakalischer Lösung (nach Rose) mit wenig Schwefelwasserstoffwasser, und kann dann in der wieder angesäuerten Lösung die weitere Fällung von Arsen, Antimon usw. mit Schwefelwasserstoff vornehmen.

K. Platinmetalle.

Der Nachweis und die Bestimmung der kleinen in jeder Münze enthaltenen Mengen von Platinmetallen war bis jetzt noch nicht in befriedigender Weise gelungen. Besonders störend erweist sich hierbei der grofse Kupfergehalt, welcher jede direkte Fällung der Platinmetalle, insbesondere auch die gebräuchliche Abscheidung durch Kochen mit Ameisensäure usw. unmöglich macht; vor allem bleibt hier das Iridium hartnäckig in Lösung.

Der Versuch, die Trennung durch Fällen des Kupfers als Rhodanür nach Hampes Verfahren in Sulfatlösung durchzuführen, scheiterte an der Mitfällung eines Teiles der Platinmetalle, namentlich des Palladiums unter dem Einflufs der schwefligen Säure. Dieses Reduktionsmittel erlaubt ebenso wie das Hydrazin den gröfsten Teil der Platinmetalle direkt niederzuschlagen, sobald man es mit einer noch etwas goldhaltigen Sulfatlösung zu tun hat, wie schon weiter oben mitgeteilt wurde.

Der nicht ausgefällte Rest der Platinmetalle wird gefunden, indem man die Sulfatlösung vollständig (nach Zusatz von Salzsäure durch längere Digestion in der Wärme) mit Schwefelwasserstoff ausfällt, und das unreine Kupfersulfid durch Glühen an der Luft in Oxyd überführt. Wird der Glührückstand mit verdünnter Ameisensäure behandelt, so löst sich das Kupferoxyd auf, und die Platinmetalle bleiben zurück. Um sie von beigemengtem Kupferoxydnl zu befreien, ist der Rückstand mit Salpetersäure einzudampfen, zu glühen und aufs neue mit Ameisensäure zu erwärmen.

[1] oder durch Reduktion mit Glucose in alkalischer Lösung.

Nach Vereinigung der Platinmetalle in einer durch verdünntes Königswasser bewirkten Lösung (deren Rückstand Iridium enthält), wird das Platin mit Salmiak gefällt, das Palladium aber in der Mutterlauge durch Erwärmen mit Salpetersäure als rotes Ammonium — Palladiumperchlorid niedergeschlagen. Etwaige Spuren von Kupfer bleiben in der Lösung. Iridiumhaltige Rückstände sind durch Glühen mit Kochsalz im Chlorstrome aufzuschliefsen. Das Iridium wird immer an der schwarzen Salmiakfällung erkannt und mit Hilfe derselben bestimmt. Eine purpurrote Mutterlauge würde auf Rhodium deuten.

In sehr seltenen Fällen enthalten Goldmünzen kleine Mengen von Iridium in körnigen oder tropfenartigen Ausscheidungen, welche in verdünntem Königswasser schwer löslich sind und sich dann als Rückstand bei dem Chlorsilber finden. Man kann sie isolieren, indem man das Chlorsilber in konzentrierter Salzsäure löst.

L. Eisen, Nickel, Kobalt usw.

In der Mutterlauge, welche durch Schwefelwasserstoff angefällt worden ist, hat man die Metalle der Eisengruppe aufzusuchen; dies geschieht, indem man die Lösung zunächst eindampft und die gesamte Schwefelsäure durch Abrauchen verjagt. Der kleine bleibende Rückstand gibt durch seine Färbung schon Andeutungen über die Gegenwart von Eisenoxyd, Nickelsulfat usw. In der salzsauren Lösung fällt man das Eisen als basisches Acetat aus und bestimmt es als geglühtes Oxyd. Im Filtrat werden die übrigen Metalle zunächst als Sulfide gefällt und vereinigt als Oxyde gewogen. Wenn nötig, nimmt man später eine Trennung der einzelnen Bestandteile vor.

Zur Prüfung auf Zink hat man Geräte aus zinkhaltigem Glase (z. B. Jenaer Geräteglas) zu vermeiden.

Dritter Teil.

Analytisches Ergebnis.

A. Normale Goldmünzen.

Mit Hilfe der vorstehenden Methoden wurde die Zusammensetzung einiger im internationalen Verkehr befindlicher Arten von Goldmünzen ermittelt, wobei jedesmal 24—50 g zur Anwendung gelangten. Der Goldgehalt wurde in naher Übereinstimmung mit

dem gesetzlichen Durchschnittswert gefunden, welcher in der folgenden Tabelle aufgeführt ist; der Kupfergehalt ergab sich aus der Differenz nach Bestimmung der Hauptbestandteile.

Tabelle.

	Deutsche Doppelkronen 1900—07	Englische Sovereigns 1900—05	Französische 20 fr.-Stücke 1904—06	Schweizer 20 fr.-Stücke 1900—08	Österreich. 20 Kr.-Stücke 1894—1901	Russische Imperials 1833—54	Russische Imperials 1899—1900	Amerikan. Eagels 1901—06
Gold	90.0	91.667	90.0	90.0	90.0	91.667	90.0	90.0
Kupfer	9.57	7.93	9.64	9.74	9.61	7.85	9.68	9.57
Silber	0.37	0.37	0.29	0.19	0.36	0.36	0.26	0.40
Blei	0.009	0.005	0.010	0.003	0.006	0.010	0.011	0.006
Eisen	0.013	0.009	0.010	0.002	0.010	0.010	0.010	0.013
Nickel Kobalt	Spur	0.016				Spur	Spur	Spur
Arsen	„	Spur	Spur	Spur	Spur	„	„	„
Antimon					„			
Platin	0.023	0.004	0.050	0.050	0.017	0.076	0.030	0.007
Palladium	0.01			0.010		0.015	0.011	
Iridium	Spur					0.007[1]		

Die Analyse zeigt, dafs die im Verkehr der Kulturländer befindlichen normalen Goldmünzen, welche gesetzlich aus Gold und Kupfer bestehen sollen, im wesentlichen durch die gleichen Metalle und in ähnlichem Grade verunreinigt sind. Doch ist hier hervorzuheben, dafs die Werte nur aus je drei Münzstücken abgeleitet sind und bei anderen Exemplaren naturgemäfs mannigfach wechseln können. Im besonderen schwankt auch der Silbergehalt in weiten Grenzen und geht, auch bei den deutschen Münzen, oft über 1 % ihres Gewichtes hinaus.

Die untersuchten Münzen verhielten sich mechanisch insofern gleich, als sie geschmeidig waren und sich mit der Schere schneiden liefsen ohne zu zerbrechen. Durch die Analyse kann es demnach als festgestellt gelten, dafs gegossene Goldlegierungen mit 8—10 % Kupfer durch die bezeichneten Verunreinigungen ihre Geschmeidigkeit bei regelrechtem Walzen und Prägen nicht einbüfsen.

[1] Das Iridium war in diesem Fall schwerer löslich und hatte die Gestalt mikroskopischer Blättchen. Vgl. Fig. 6.

B. Spröde Goldmünzen.

Andererseits gibt es im Verkehr aber Goldmünzen, welche spröde sind und leicht zerbrechen. Von den deutschen Doppelkronen enthalten z. B. die Jahrgänge 1871 und 1872 derartige Stücke. Zerbrochenes Material wird von den Münzstätten gegen normale Stücke umgetauscht.

Bei einer von Herrn Dr. Grüneisen ausgeführten Orientierung ergab sich der Grad der Sprödigkeit in der Weise, dafs man auf die (auf eiserner Platte ruhende) Münze eine Stahlkugel von 1.6 mm legte und diese zunehmend belastete. Die Kugel drang dabei bis zu ein Drittel ihrer Dicke in die Münze ein, sprengte diese aber auseinander, als die Belastung 100 kg erreicht hatte. Eine Wiederholung lieferte das gleiche Ergebnis. Bei einem Parallelversuch mit einer normalen Goldmünze hatte sich die Kugel tief in das Metall eingedrückt, ohne dasselbe zu sprengen. Die spröde Münze liefs sich auch mit der Hand leicht in mehrere Stücke zerbrechen ohne dafs ein Verbiegen bemerkbar war. Der Bruch zeigte deutliche Kristallisation; es liegt also nahe, die Sprödigkeit auf einen Kristallisationsprozefs zurückzuführen. Von Fachleuten wird versichert, dafs dieser Prozefs sich durch das Prägen vollzogen habe, und dafs ein zeitlicher, viele Jahre andauernder Vorgang hier nicht in Frage kommt.

Als Ursache für die Sprödigkeit wird eine fehlerhafte Zusammensetzung der Münzlegierung angesehen, und insbesondere die Möglichkeit einer Verunreinigung mit Blei, Wismut, Antimon, Arsen, Tellur usw. zugegeben, indem man sich an die Erfahrung hält, dafs ein kleiner Zusatz dieser Metalle das Gold und seine Legierungen tatsächlich spröde macht.

Zur Klärung dieser Frage wurden eine Anzahl von spröden Zwanzigmarkstücken (92 g) aus dem Jahre 1872 der Analyse unterworfen. Dem Ergebnis sind die Durchschnittswerte aus den analysierten normalen Münzen gegenübergestellt. Aus der Analyse der spröden Münzen ergab sich bei sorgfältiger Prüfung, dafs Wismut, Tellur und Thallium nicht zugegen waren; Arsen und Antimon in geringfügigen Spuren, weniger als $^1/_{1000}$ Prozent. Nickel und Eisen waren in ähnlicher Menge vorhanden als dem Durchschnittswert der normalen Münzen entspricht; diese Metalle üben erfahrungsgemäfs keinen auffälligen Einflufs auf die Geschmeidigkeit des Goldes aus; um so schwerwiegender ist der Einflufs des Bleis, welches in etwas gröfserem Betrage vorhanden ist als in den normalen Münzen.

Spröde Münzen		Normale Münzen-Durchschnittswerte
Gold	90 %	—
Kupfer	9.5	—
Silber	0.49	0.40 %
Blei	0.015	0.007
Eisen	0.014	0.010
Nickel (Kobalt) . .	0.012	0.005
Mangan	Spur	Spur
Arsen	„	„
Antimon	„	„
Platin	0.010	0 028
Palladium	0.002	
Iridium	—	Spur

Es ist daher wahrscheinlich, dafs die Sprödigkeit im vorliegenden Falle zum Teil durch den zu grofsen Bleigehalt bedingt worden ist.

Dafs die übrigen verdächtigen Metalle in den Goldmünzen nicht, oder nur in Spuren, anwesend sind, liegt an dem Reinigungsprozefs, welchem das aus unreinem Gold und Kupfer hergestellte Metall in den Münzstätten unterzogen wird.

In älterer Zeit leitete man Chlor durch die geschmolzene Legierung. Seit 1875 ist diese Methode nach dem Vorgange der Kgl. Münze zu Berlin dahin verbessert worden, dafs man als reinigendes Agens kleine Mengen von Kupferchlorid verwendet, welches längere Zeit mit den flüssigen Metallmassen in Berührung gebracht wird. Hierbei werden die verunreinigenden Metalle um so leichter verflüchtigt, je flüchtiger ihre Chloride sind, indem Kupfer an ihre Stelle tritt. Beurteilt man die Flüchtigkeit der Chloride nach ihren Siedepunkten, so hat man die Reihe $SbCl_5 = 103°$, $AsCl_3 = 130°$, $TeCl_4 = 414°$, $BiCl_3 = 440°$, $PbCl_2 = 861 - 954°$. Die geringe Spannkraft des Bleichloriddampfes macht es also erklärlich, warum das Blei bei dem Reinigungsprozefs so schwer verflüchtigt wird, dafs auch die normalen Münzen einen Rest davon zurückbehalten.

Die Struktur geschmolzener und erstarrter Goldlegierungen ist auf thermoanalytischem Wege schon vielfach, besonders von Tammann und seinen Mitarbeitern erforscht und in dieser Zeitschrift aufklärend beschrieben worden.[1] Dabei waren die Legierungen meist

[1] z. B. Gold-Blei, Vogel, *Z. anorg. Chem.* **45**, 11.
Gold-Zinn, Vogel, *Z. anorg. Chem.* **46**, 60.

binär. Welche Strukturform sehr kleine Verunreinigungen von Blei bei Anwesenheit von Silber, Platinmetallen, Eisen, Nickel usw. in Gold-Kupferlegierungen annehmen, ist gegenwärtig wohl kaum festzustellen. Es soll daran erinnert werden, dafs das Blei nach Beobachtungen von Ed. Matthey[1] in Goldlegierungen grofse Neigung zur Saigerung zeigt, dafs diese aber durch einen Silberzusatz verhindert werden kann. Vogel fand, dafs in Gold-Bleilegierungen eutektische Kristallisationen ($AuPb_2 + Au$) von dem niedrigen Schmelzpunkt 214° auftreten.

Die hier vorgenommene analytische Orientierung genügt aber aus verschiedenen Gründen keineswegs zu einem auzgiebigen Urteil über die Konstitution der spröden Metallegierung; schon darum nicht, weil auf den Sauerstoff keine Rücksicht genommen worden ist. Das für die Münzzwecke gebrauchte Kupfer enthält häufig 0.5% Kupferoxydul. Ein Sauerstoffgehalt könnte die Goldlegierung durch Absonderung von Schlackenteilen spröde machen.

Sodann ist zur Beurteilung der Konstitution einer Metallegierung neben der mikroskopischen Beobachtung die vorangegangene mechanische und thermische Behandlung in Betracht zu ziehen, welche hier in ihren Einzelheiten unbekannt ist.

Eine nähere Aufklärung über die wichtige Beziehung der mechanischen Eigenschaften zur Konstitution der Goldlegierungen kann man nur erwarten durch eine sorgfältige Behandlung der Frage im Sinne der neuesten bedeutsamen Forschung von Faust und Tammann,[2] welche die zunehmende Härte (Verfestigung) bei der Bearbeitung der Metalle auf die mefsbare Zunahme der Kristallisationszentren zurückführen.

D. Einfluſs des Iridiums.

Es sei hier ausdrücklich festgestellt, dafs die Sprödigkeit der Münzlegierung in dem erwähnten Sinne nichts zu tun hat mit einer

Gold-Wismut und Antimon, Vogel, *Z. anorg. Chem.* **50**, 145.
Gold-Palladium, Ruer, *Z. anorg. Chem.* **51**, 391.
Gold-Eisen, Isaak u. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **53**, 281.
Gold-Silber und -Kupfer, Kurnakow u. Żemczużny, *Z. anorg. Chem.* **54**, 149.
Gold-Kupfer mit Platin, Doerinckel, *Z. anorg. Chem.* **54**, 333.
Gold-Magnesium, Vogel, *Z. anorg. Chem.* **63**, 169.
Gold-Kobalt, Wahl, *Z. anorg. Chem.* **66**, 60.

[1] Ed. Mattey, *Jahresber. d. Chem.* **1896**, 611.

[2] Faust und Tammann, *Zeitschr. phys. Chem.* **75** (1910), 108.

Abscheidung von Iridium; dies geht schon daraus hervor, dafs das Iridium in den untersuchten spröden Münzen fehlt. Spurenweise (ca. $^1/_{1000}$ %) ist es aber in den normalen Münzen vorhanden. Verdünntes Königswasser löst das Metall mit auf; nur bei den russischen Münzen älterer Prägung wurden Flitterchen aus Iridium beobachtet (vgl. Fig. 6), welche in der Säure schwer löslich waren.

Pufahl[1] fand 1890 bei einer Untersuchung von sprödem Gold 0 01 % unlösliches Osmiumiridium neben Kupfer, Silber, Eisen, Platin, aber auch Blei und etwas Wismut, welch letztere Metalle die Sprödigkeit wahrscheinlich in erster Linie verursacht haben.

Fig. 6.

In Vergleich dazu sei das geschmeidige, für Münzzwecke taugliche chinesische Gold gestellt, dessen von mir ausgeführte Analyse die folgenden Werte ergeben hat.

Sprödes Gold (P.)		Chinesisches Gold (M.)
Gold	98.311 %	97.16 %
Silber	1.333	2.253
Osm.-Iridium . .	0.010	
Iridium	0.002	0.001
Platin	0.010	0.029
Palladium . . .		0.004
Kupfer	0.234	0.531
Blei	0.025	0.007
Wismut . . .	0.002	
Eisen	0.062	0.013
	99.99 %	100.0 %

In den Werkstätten der Goldschmiedekunst besteht eine berechtigte Scheu vor dem Iridium. Es kommt nämlich vor, dafs kleine Reste von auskristallisiertem Iridium, welche sich in der geschmolzenen Goldlegierung zu Boden senken sollten, aus Fahrlässigkeit mit in das technische Gold übergehen. Die eingesprengten stahlharten Kriställchen machen sich dann bei dem Feilen und Polieren störend bemerkbar, und sie verhindern die feineren Arbeiten dadurch, dafs sie bei dem Treiben ein Zerreifsen des Goldes herbeiführen, ohne dafs man dasselbe spröde nennen kann.

[1] Mitteilung der Kgl. Münze.

Es wird versichert, dafs solche Iridiumkriställchen auch bisweilen in deutschen Goldmünzen vorkommen. Die Goldschmiede, welche das gemünzte Gold mit Vorliebe verarbeiten, ziehen daher meist die englischen Sovereigns vor, bei welchen im ganzen die Verunreinigungen an Platinmetallen geringer sind.

Die mitgeteilte Arbeit wurde durch die Reichsbank veranlafst, von welcher das nötige Münzmaterial der Reichsanstalt leihweise überwiesen wurde.

Die Königliche Münze gab bereitwilligst Auskunft über münztechnische Vorgänge und stellte mehrere Goldproben für die Analyse zur Verfügung.

Ebenso ist der Verfasser Herrn Hofjuwelier J. H. Werner für die eingehende Beantwortung mancher technischer Fragen zu Danke verpflichtet.

Zusammenfassung.

Die vorstehende Mitteilung beschäftigt sich mit einem neuen Wege zur genauen Analyse der Goldlegierungen, und besonders der Münzen.

1. Die angewandte Methode beruht auf der Löslichkeit des Goldchlorids in Äther, im Gegensatz zu anderen Metallchloriden, welche aus wässerigen Lösungen nicht in den Äther übergehen.

2. Einige Geräte für die analytischen Prozesse werden empfohlen.

3. Eine Doppelverbindung von Goldchlorid mit Kupferchlorid, $CuAu_2Cl_8.6H_2O$, wird beschrieben.

4. Die Herstellung reinen Goldes wird vereinfacht.

5. Es wird bewiesen, dafs die Goldbestimmung auf nassem Wege mit einem maximalen Verlust von nur $^1/_{100}\,^0/_0$ durchführbar ist.

6. Die Bestimmung kleiner Verunreinigungen von Silber, Blei, Eisen, Arsen, Antimon, Tellur, Nickel, Platin, Palladium, Iridium usw., zum Teil nach neuen Methoden, wird besprochen.

7. Für einige Arten normaler Goldmünzen aus verschiedenen Kulturländern wird die genauere Zusammensetzung festgestellt.

8. Spröde Goldmünzen werden untersucht; als Ursache für die Sprödigkeit kommt ein kleiner Bleigehalt in Frage.

9. Das mechanische Verhalten des Iridiums in den Goldlegierungen wird besprochen.

Charlottenburg, den 20. Januar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Januar 1911.

Die Einwirkung des Wasserstoff- und Natriumsuperoxyds auf Wismutsalze.

Von

Jos. Hanuš und O. Kallauner.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Beim Studium der höheren Wismutoxyde widmete ein Teil der Forscher ihre Aufmerksamkeit auch jenen Produkten, welche durch Oxydation von Wismutsalzen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natriumsuperoxyd entstehen. Dabei gelang es einige Präparate herzustellen, welche aktiven Sauerstoff enthielten; andere Forscher verneinten wieder diese Behauptung. Wir entschlossen uns, diese zweifelhafte Frage definitiv zu lösen.

Zu diesem Zwecke bereiteten wir uns zuerst die nötigen Präparate in folgender Weise: Die Wismutnitratlösung wurde in der Kälte in eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung unter folgenden Bedingungen eingetragen:

α) [100 ccm $\odot$ $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (8.5 g)] : [300 ccm 3%ig. H_2O_2 + 400 ccm konz. NH_3],

β) [100 ccm $\odot$ $Bi(NO_3)_3.5H_2O$ (8.5 g)] : [150 ccm 3%ig. H_2O_2 + 200 ccm (0.958) NH_3].

Bei dem Zusammenmischen der Lösungen fand eine Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds statt und es entstanden gelbe Produkte, welche man nach dem Abfiltrieren und sorgfältigem Durchwaschen im Exsikkator 14 Tage über Schwefelsäure trocknete. Nach dieser Zeit prüften wir sie qualitativ auf Salpetersäure und aktiven Sauerstoff. Auf andere Bestandteile sowie auf Wasser und eventuell anwesenden Kohlendioxyd wurde keine Rücksicht genommen.

Da die Präparate beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd und Devardascher Legierung Ammoniak freisetzten, so wurde die Anwesenheit der Salpetersäure nachzuweisen ermöglicht. Der freie Sauerstoff bei denselben Präparaten wurde durch Zersetzung von

[1] Vorgelegt der Česká Akademie věd. Prag, 10./6. 1910.

Kaliumjodid in Gegenwart von Schwefelsäure festgestellt. Die Reaktion von Mylius ist in diesem Falle infolge der Farbenkompensation des Wismutjodids mit Jod nicht scharf merkbar.

Der qualitative Nachweis des aktiven Sauerstoffs wurde folgendermafsen durchgeführt. Zu der kalten Mischung von 10 ccm H_2SO_4 (1 : 7) und 2 ccm KJ (0.3 g) in einem Reagenzglase fügten wir kleine Mengen des Präparates bei und schüttelten dann kräftig mit Schwefelkohlenstoff durch. Dieser färbte sich immer violett und liefs die oberen Schichten der Flüssigkeit gelb gefärbt. Die Konzentration der Schwefelsäure darf weder zu hoch, noch zu niedrig gewählt werden, weil im ersten Falle auch bei Anwesenheit des aktiven Sauerstoffs Jod frei wird; im zweiten Falle zerlegt wieder die verdünnte Schwefelsäure das Präparat sehr langsam, so dafs die Scharfheit der Reaktion nicht genügend ist. Aufser dieser Reaktion benutzten wir zum Nachweis des freien Sauerstoffs auch die modifizierte Crumsche Reaktion. Zu einer Mischung von Mangansulfatlösung und Salpetersäure schüttelten wir einen kleinen Teil des Präparates ein; es entstand immer eine rote Färbung, welche aber bald verschwand.[1]

Da der freie Sauerstoff qualitativ nachgewiesen wurde, versuchten wir denselben auch quantitativ zu bestimmen, und zwar nach folgender Methode:

Wir erhitzten eine abgewogene Menge des Präparates in einem geschlossenen Glasrohre im Kohlendioxydstrome und leiteten die Gasprodukte über das stark glühende Kupferdrahtnetz in Staedlschen Apparat hinweg, wo der zurückgebliebene Stickstoff über Kaliumhydroxydlösung aufgefangen wurde. Aus der Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes ergab sich die Menge des freien und des an Stickstoffoxyde gebundenen Sauerstoffs. Die Menge des Stickstoffs, welcher im Präparate als basisches Nitrat gebunden war, bestimmten wir durch Ablesen seines Volumens im Eudiometer. Durch Abwägen der ausgeglühten Präparate nach wiederholtem Glühen an der Luft erhielten wir endlich die Menge des anwesenden Wismutoxyds.

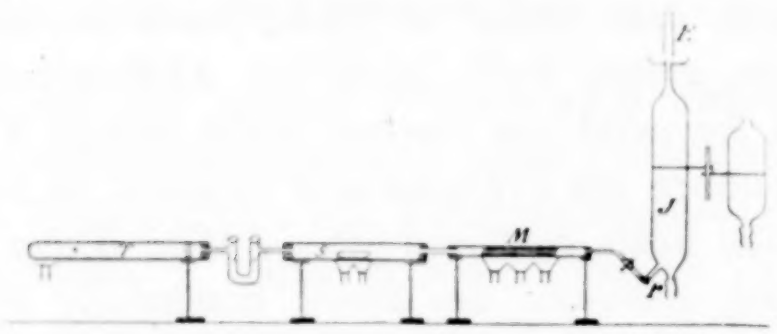
Die Menge des aktiven Sauerstoffs berechneten wir aus der Gleichung:

$$O_{akt.} = O_{ges.} - m\frac{5O}{2N},$$

[1] Diese Reaktion wurde auch von Costets (Bull. de la Soc. de pharm. de Bordeaux, 1901) zum qualitativen Nachweis des Mangans benutzt.

wo m die gefundene Stickstoffmenge bedeutet. Die erwähnte Gleichung leiteten wir aus dem Verhältnisse $Bi_2O_3 : xO_2 : yN_2O_5$ der Bestandteile im Präparate ab.

Um uns über die Möglichkeit der Anwendung dieser Methode zum erwähnten Zwecke zu überzeugen, führten wir zwei Analysen von Bleinitrat durch, deren Resultate weiter unten angeführt sind. Die Resultate bezeugten, dafs diese Methode ganz hinreichende Resultate bietet und sich gut zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs



Apparat A.

neben Stickstoffoxyden in unserem Falle eignet. Auch eine Stickstoffbestimmung durch Überführung des Nitrats eines Wismutpräparats in Ammoniak nach DEVARDA zeigte hinreichend gute Übereinstimmung mit der Bestimmung nach unseren Verfahren, wie weiter erwähnt ist.

Die Bestimmung wurde im Apparate (A) ausgeführt. Das mit trockenem Mangankarbonat gefüllte Rohr (T) stand in direkter Verbindung mit einem mit Schwefelsäure gefüllten **U**-Rohre, welches als Trockeneinrichtung für Kohlendioxyd, der durch Erhitzen des Mangankarbonats freigesetzt wurde, diente. Der Kohlendioxyd drang dann durch das erhitzte Glasrohr (S), wo sich das Präparat in einem Porzellanschiffchen befand, und weiter durch die mit Kupferdrahtnetz beschickten und stark erhitzten Rohre (M) in den STAEDLschen Apparat (J). Hier absorbierte sich durch Natriumhydroxydlösung der Kohlendioxyd und der zurückgebliebene Stickstoff sammelte sich oben über der Flüssigkeit. Nach Beendigung des Versuches wurde der Stickstoff in ein Eudiometer (E) übergeführt und das Volumen über dem Wasser abgelesen.

Aufser dieses Apparates benutzten wir einen anderen, welcher zum Ausglühen des reduzierten Kupferdrahtnetzes im Kohlendioxydstrome diente. Der Apparat war ähnlich wie der Apparat (A) zusammengestellt. Der Unterschied bestand nur darin, dafs anstatt des mit Schwefelsäure gefüllten Rohres und Ventilrohres (r) sich ein

mit Calciumchlorid gefülltes Röhrchen befand. Das Rohr (*S*) wurde da durch das Rohr (*M*) ersetzt.

Der Verlauf der Bestimmung war folgender: Das Kupferdrahtnetz wurde in Methylalkoholdämpfen reduziert und dann in das Rohr (*M*) hineingeschoben, welches zwischen der mit Schwefelsäure gefüllten Waschflasche und zwischen dem mit Chlorcalcium gefüllten Rohre des Apparates (*B*) plaziert wurde. Nachdem in diesem Apparate schon längere Zeit der Kohlendioxyd erhitzt wurde, schritt man nach 20 Minuten zum Erhitzen des Rohres (*M*) und liefs es dann langsam im selben Strome erkalten. Nach dem Erkalten wurde sofort der Kohlendioxyd mit trockener Luft ausgetrieben und das Rohr nach Beseitigung der Gummipropfen gewogen und in den Apparat (*A*) eingepafst. Auf diese Weise befreiten wir das Kupferdrahtnetz von Methylalkohol- und Formaldehydspuren. Inzwischen wurde die bekannte Menge des Präparates, welche sich in einem Porzellanschiffchen befand, in das Rohr (*S*) des Apparates (*A*) hineingeschoben.

Nach der Anordnung des Apparates (*A*) begann man das Rohr (*T*) mit Gasflamme zu erhitzen. Der entwickelte Kohlendioxyd drang fast vollkommen nach 60 Minuten die Luft aus dem Apparate heraus, wie wir uns durch eine Absorbierungsprobe überzeugten. In der erwähnten Zeit wurden nämlich nur sehr kleine Spuren des nicht absorbierbaren Gases konstatiert und man schritt sofort zum Erhitzen des Kupferdrahtnetzes im Rohre (*M*). Als dieses rotglühend erhitzt war,[1] fing man an, auch den Stoff in dem Rohre (*J*) zuerst schwach, später stark zu erwärmen. Nach 25 Minuten der Erwärmung löschten wir die Brenner unter dem Rohre (*S*) aus und verstärkten den Kohlendioxydstrom so, dafs binnen 15 Minuten pro 1 Minute ca. 150 Blasen durch das Quecksilberventil passierten. Nach dem Erkalten wurde der Kohlendioxyd aus dem Rohre durch trockene Luft herausgedrängt und dieses gewogen. Der in dem Staedlschen Apparate aufgefangene Stickstoff wurde nach 30 Minuten in einen Eudiometer übergeführt und das Volumen über Wasser abgelesen. Das Schiffchen mit zurückgebliebenem Stoffe wurde noch an der Luft geglüht und dann nach Erkalten im Exsikkator gewogen; so bestimmten wir die Wismutoxydmenge.

---

[1] Die Gewichtsabnahme des Glasrohres infolge des Glühens ist sehr gering; in einem Falle konstatierten wir sie im Werte von 0.0002 g nach 20′ des Glühens.

Resultate der Bleinitratanalysen:

	Sauerstoff-		Stickstoff-		N_2O_5	
Abgewogen	Befund	Theorie	Befund	Theorie	Befund	Theorie
0.0847 g	0.0210	0.0205	0.0078	0.0071	0.0288	0.0276
0.0430 g	0.0107	0.0104	0.0040	0.0036	0.0147	0.0140

Wir konnten im Stickstoff keine NO-Menge durch Absorption mit $FeSO_4$ nachweisen.

Vergleich des Resultates der Stickstoffbestimmung in einem Wismutpräparate nach *α*) Devarda und *β*) nach unserem Verfahren:

	Abgewogen	Stickstoff-Befund umgerechnet auf *α*
α)	1.7367 g	0.00418 g
β)	1.0366 g	0.00426 g

In allen erwähnten Fällen erhielten wir nach unserem Verfahren etwas mehr Stickstoff gegen die Theorie. Die Ursache liegt darin, dafs die Luft aus dem Apparat nicht vollkommen verdrängt werden kann und dafs infolge der Sicherheit der vollkommenen Reduktion des Stickstoffoxyds durch Kupferdrahtnetz mit zu kleinen Mengen des Präparates gearbeitet werden mufs.

Resultate der Analysen des *α*- und *β*-Wismutpräparates.

Präparat *α*: Abgewogen 2.0101 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . .	0.0820 g
Gewichtszunahme d. Kupferdrahtnetzes	0.0180 g
Volumen des Stickstoffes bei 20° C und barom. Drucke 735 mm	1.6 ccm
Umgerechnet auf normale Bedingungen	1.4 ccm = 0.001778 g N

$O_{akt.} = 0.0180\ g - 2.855.0.001778\ g = 0.0129\ g.$

Das Präparat hatte also folgende Zusammensetzung:

$$95.92\%\ Bi_3O_2,\ 0.25\%\ N_2O_5,\ 0.64\%\ O.$$

Präparat *β*: Abgewogen 1.1070 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . .	0.0631 g
Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes	0.0166 g
Volumen des Stickstoffs bei 21° C und barom. Drucke 740 mm	3.91 ccm
Umgerechnet auf normale Bedingungen	3.45 ccm = 0.00433 g N

$O_{akt.} = 0.0166\ g - 2.855.0.00433\ g = 0.0042\ g.$

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

$$94.29\,\%\ Bi_2O_3,\ 1.12\,\%\ N_2O_5,\ 0.37\,\%\ O.$$

Aufser den Analysen der Produkte, welche durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd erhalten wurden, analysierten wir auch die durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit Natriumsuperoxyd resultierenden Produkte.

Bei der Darstellung wurde folgender Weg eingeschlagen:

8.5 g des Wismutnitrats (100 ccm) neutralisierten wir mit Natriumhydroxyd und fügten portionsweise eine bestimmte Menge von Natriumsuperoxyd zu. In der Kälte entstanden gelbe, in der Wärme gelb bis tiefbraun gefärbte Präparate, je nach der Menge des angewandten Oxydationsmittels. Alle diese Präparate enthielten aufser aktivem Sauerstoff und Nitrat auch wechselnde Mengen von Alkalien.

Speziell analysiert wurden nur Präparate, welche wir durch Oxydation der neutralisierten Wismutnitratlösung mit 5 g Natriumsuperoxyd in der Kälte und auch in der Wärme erhielten. Bei der Darstellung in der Kälte kühlten wir das Reaktionsgemisch mit Eis ab, während wir in der Wärme die Lösung im Wasserbade erhitzten und trugen sukzessive die bestimmten Na_2O_2-Mengen in die Reaktionsflüssigkeit ein. Die Präparate wurden gut ausgewaschen und ca. 7 Tage im Exsikkator getrocknet. Nach dieser Zeit bestimmten wir wieder das Verhältnis von $Bi_2O_3 : x\,N_2O_5 : y\,O_2$.

Analyse der Präparate:

a) Das durch Oxydation in der Kälte resultierende Präparat.

Abgewogen: 1.3876 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . .	0.0655 g
Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes	0.0133 g
Volumen des Stickstoffs bei 19° C und barom. Drucke 721 mm	3.2 ccm
Umgerechnet auf normale Bedingungen	2.78 ccm = 0.0035 g N

$O_{akt.} = 0.0133\ g - 0.0035.2.855 = 0.0033\ g\ O.$

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

$$95.27\,\%\ Bi_2O_3 + \text{Alkalien},\ 0.71\,\%\ N_2O_5,\ 0.24\,\%\ O.$$

b) Das durch Oxydation in der Wärme resultierende Präparat.

Abgewogen: 0.7039 g.

Gewichtsverlust nach dem Glühen . .	0.0260 g
Gewichtszunahme des Kupferdrahtnetzes	0.0099 g

Volumen des Stickstoffs bei 12° C und
barom. Drucke 723 mm . . . . . 0.55 ccm
Umgerechnet auf normale Bedingungen 0.494 ccm = 0.0006 g N

$O_{akt.} = 0.0099\ g - 0.0006.2.855\ g = 0.0082\ g\ O.$

Das Präparat zeigte also folgende Zusammensetzung:

96.30% Bi_2O_3 + Alkalien, 0.24% N_2O_5, 1.16% O.

In allen Präparaten, welche wir durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung, sowie auch Natriumsuperoxyd erhielten, wurde der aktive Sauerstoff neben Stickstoffoxyd N_2O_5 positiv nachgewiesen. Dieser Umstand, wie Moser[1] anführt, macht zugleich die Anwendung der Bunsenschen Sauerstoffbestimmungsmethode unmöglich, weil bei Gegenwart von Salpetersäure auch diese an der Oxydation teilnimmt. Moser bestimmte die Salpetersäure in den Präparaten nach der Methode von Gossart und Pelouze, dabei berücksichtigt er keineswegs die Oxydationswirkung[2] des Sauerstoffs.

Die indirekte Bestimmung des aktiven Sauerstoffs aus der Differenz ist infolge der Kompensation verschiedener Fehler als nicht verläfslich anzusehen.

Zusammenfassung.

Durch Oxydation der Wismutnitratlösung mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung entstehen in der Kälte gelbe, in der Wärme auch braun (bei Anwendung von Na_2O) gefärbte Präparate, welche auch bei denselben Präparationsbedingungen verschiedene Zusammensetzung aufweisen. Schon die gelbe bis braune Farbe der Präparate zeigt an, dafs dieselben neben dem Wismuthydrat- und Wismutnitratgemisch noch andere Bestandteile enthalten und in der Tat haben wir in ihnen aktiven Sauerstoff nachgewiesen und zwar nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ.

Die Schwefelsäure zersetzt je nach der Konzentration schneller oder langsamer die Produkte; dabei entweicht Sauerstoff. Konzentrierte Salpetersäure löste in der Kälte nur langsam die Präparate, unter einem Farbenumschlag in rotbraun. Die braungefärbten

[1] Moser, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 33.
[2] De Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. Analyse 1904 II, S. 488.

Produkte, welche durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd gewonnen wurden, verloren auch bei der Einwirkung des kochenden Wassers binnen 5 Minuten nicht ihre Färbung. Man beobachtete allgemein, dafs bei der Anwesenheit von gröfserer OH-Ionenkonzentration, gröfserer Mengen oxydierenden Agens, sowie auch bei höherer Temperatur sauerstoffreichere Produkte resultierten.

Prag, Analytisches Laboratorium der k. u. k. böhmischen technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1911.

Über einige elektrische und mechanische Eigenschaften von Edelmetall-Legierungen. II.

Von

Wilhelm Geibel.

Mit 9 Figuren im Text.

(Fortsetzung aus Heft 1, Bd. 69.)

Nachdem im ersten Teile dieser Arbeit[1] die Methoden, nach denen elektrische Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizient, Thermokraft und Zugfestigkeit der Legierungen bestimmt wurden, sowie die bei den Palladium-Goldlegierungen erhaltenen Werte wiedergegeben worden sind, sollen im folgenden die Eigenschaften einiger weiteren Legierungsreihen in Tabellen und Kurven dargestellt werden. Die häufig wiederkehrenden Bezeichnungen: elektrische Leitfähigkeit, Temperaturkoeffizient und thermoelektrische Kraft sind durch E.L., T.K. und Th.E.K. abgekürzt.

II. Palladium-Silberlegierungen.

Das Schmelzdiagramm ist von Ruer[2] festgestellt; es liegt eine lückenlose Reihe von Mischkristallen vor. Sämtliche Legierungen sind zu Draht ziehbar.

Tabelle 3 und Fig. 3 enthalten die Werte für E.L., T.K. und Zugfestigkeit, in Fig. 3 ist aufserdem die Th.E.K. der Legierungen gegen Platin bei 900° aufgenommen. Der Verlauf der Kurven entspricht ganz dem bei den Palladium-Goldlegierungen. Die Minima von E.L., T.K. und Th.E.K. liegen bei 40% Silber, das Maximum der Zugfestigkeit bei 50%. Die Werte für die Zugfestigkeit zeigen gröfsere Abweichungen von der regelmäfsigen Kurve; das hängt wohl damit zusammen, dafs die Legierungen etwas schlechter zu Draht ziehbar sind als die Palladium-Goldlegierungen und daher eher einmal Fehlstellen enthalten. Bemerkenswert ist der aufserordentlich niedrige T.K. der Legierung 60 — Palladium-Silber — 40. Zu seiner exakten Bestimmung reichte die Mefsgenauigkeit meiner

[1] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 38.

[2] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 315.

Tabelle 3.

Gewichtsprozente	Atomproz. Ag	$EL \times 10^{-4}$ bei 0°	TK zw. 0° u. 160°	Zugfestigkeit des 1 mm-Drahts in kg
100 Pd	0	9.47	0.00328	30 (29.5—30.5)
90 Pd—Ag 10	9.90	4.85	0.00117	42 (40.5—43)
„ 20	19.83	3.26	0.00066	49.5 (47—52)
„ 30	29.77	2.58	0.00025	51 (49—54)
„ 40	39.73	2.38	0.00003—7	51 (50—52)
„ 50	49.73	3.05	0.00026	61 (60—62)
„ 60	59.74	4.60	0.00036	54 (51—56)
„ 70	69.78	6.49	0.00036	49.5 (48.5—51)
„ 80	79.84	9.58	0.00047	40 (39—41.5)
„ 90	89.92	16.51	0.00091	36 (34—38)
Ag 100	100	63.72	0.0041	31

Anordnung nicht aus, so dafs in der Tabelle die gefundenen Grenzwerte angegeben wurden.

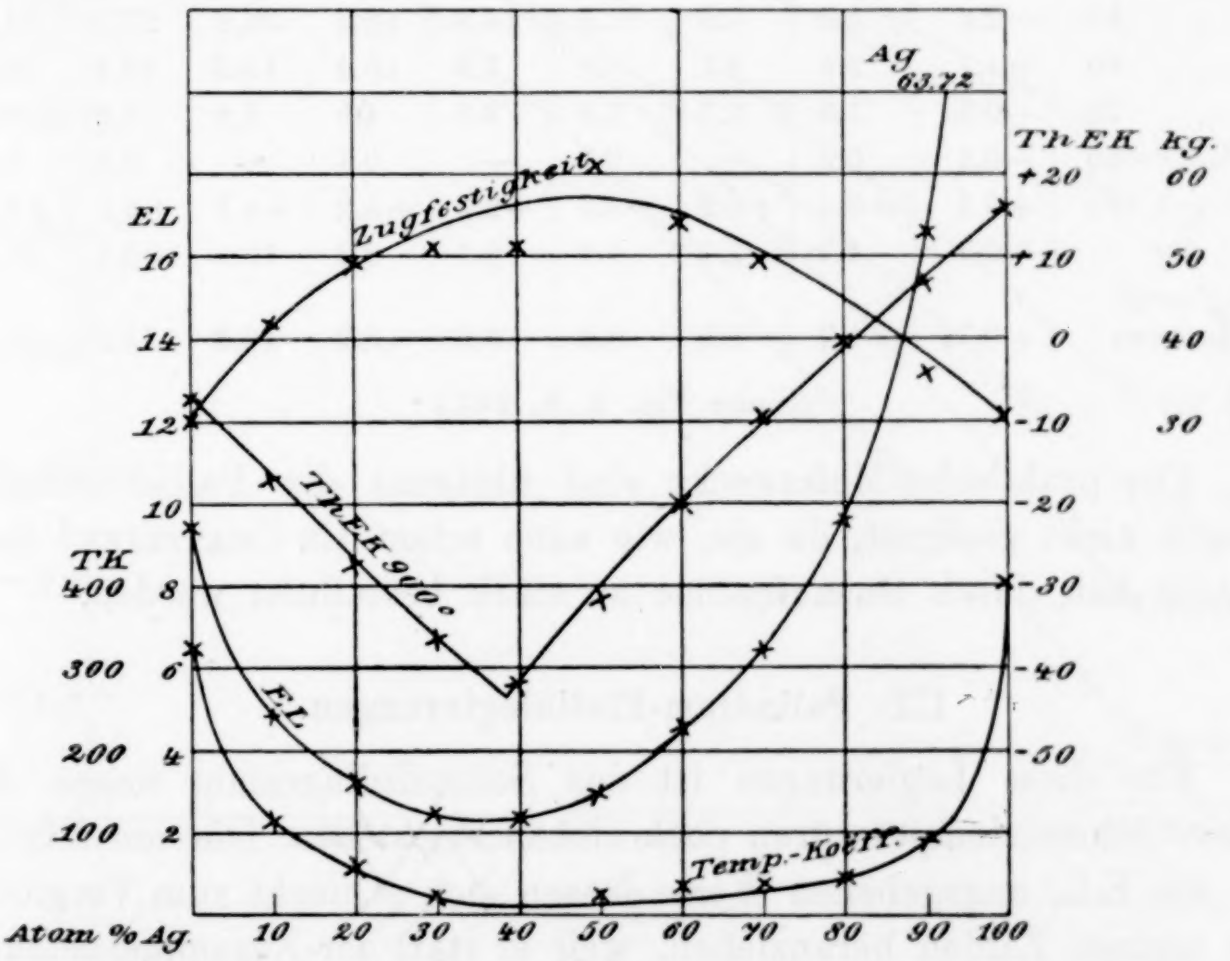


Fig. 3.

Einzelne ältere Werte für E.L. und T.K. lassen sich den von GUERTLER[1] gezeichneten Kurven entnehmen; es sei erwähnt, dafs

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 428 und **54** (1907), 66.

sie mit den aus meinen Kurven abzulesenden Daten nicht übereinstimmen, sondern niedriger liegen. Die Ursache dürfte wohl in geringerer Reinheit des damals verwandten Palladiums zu suchen sein.

In Tabelle 4 und Fig. 4 sind die Thermokräfte der Legierungen gegen Platin von 100 zu 100° wiedergegeben. Man beobachtet auch hier ein starkes Ansteigen der negativen Thermokraft des Palladiums durch den Silberzusatz bis zu etwa ebenso hohen Werten wie bei den Palladium-Goldlegierungen.

Tabelle 4.

Thermokräfte gegen Platin in Millivolt.

Legierung	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Pd			−1.1	−1.6	−2.4	−3.3	−4.5	−5.8	−7.3
Pd—Ag 10	−0.9	−2.0	3.3	5.0	6.8	9.0	11.4	14.2	17.0
„ 20	−1.8	3.5	5.7	8.5	11.7	15.2	19.2	23.2	27.4
„ 30	−2.4	4.9	8.0	11.9	16.0	20.8	26.1	31.3	36.5
„ 40	−3.7	6.8	10.7	15.3	20.2	25.4	31.0	36.5	42.1
„ 50	−2.4	5.0	7.9	11.3	14.9	18.8	22.8	27.1	31.8
„ 60	−1.1	2.5	4.1	6.0	7.9	10.4	13.3	16.2	19.4
„ 70	−0.5	1.0	1.7	2.6	3.5	4.5	5.8	7.3	9.2
„ 80	−0.1	0.2	—	0.3	—	0.4	—	0.5	0.6
„ 90	+0.1	+0.4	+0.9	+1.5	+2.3	+3.2	+4.1	+5.2	+6.5
Ag	+0.7	1.7	2.9	4.4	6.1	8.2	10.6	13.1	15.9
Ag nach Holborn	+0.72	1.7	3.0	4.5	6.2	8.2	10.6	13.2	16.0

(Siehe Fig. 4, S. 243.)

Für praktische Meſszwecke sind übrigens die Palladiumlegierungen nicht geeignet, da sie, wie auch schon Le Chatelier[1] festgestellt hat, durch Gasaufnahme zu stark beeinflufst werden.

III. Palladium-Platinlegierungen.

Für diese Legierungen ist das Schmelzdiagramm wegen der hohen Schmelztemperaturen noch nicht festgestellt. Die von Barus[2] für die E.L. angegebenen Werte lassen sich schlecht zum Vergleich mit meinen Zahlen heranziehen, weil er statt der Zusammensetzung nur das spezifische Gewicht seiner Legierungen angibt. Aus meinen Messungen ergibt sich, dafs die zu erwartende lückenlose Reihe von Mischkristallen vorliegt. Die Kurven für E.L., T.K. und Th.E.K. bei

[1] Mesures des Températures élevées (1900), S. 105 u. 106.

[2] *Amer. Journ. Science* **36** (1888), 427.

1200° (Fig. 5) verlaufen sehr regelmäfsig und zeigen Minima bzw. ein Maximum bei 45 Atomprozent Pt, die Zugfestigkeitskurve ist durch die im Vergleich zu den beiden ersten Legierungsreihen

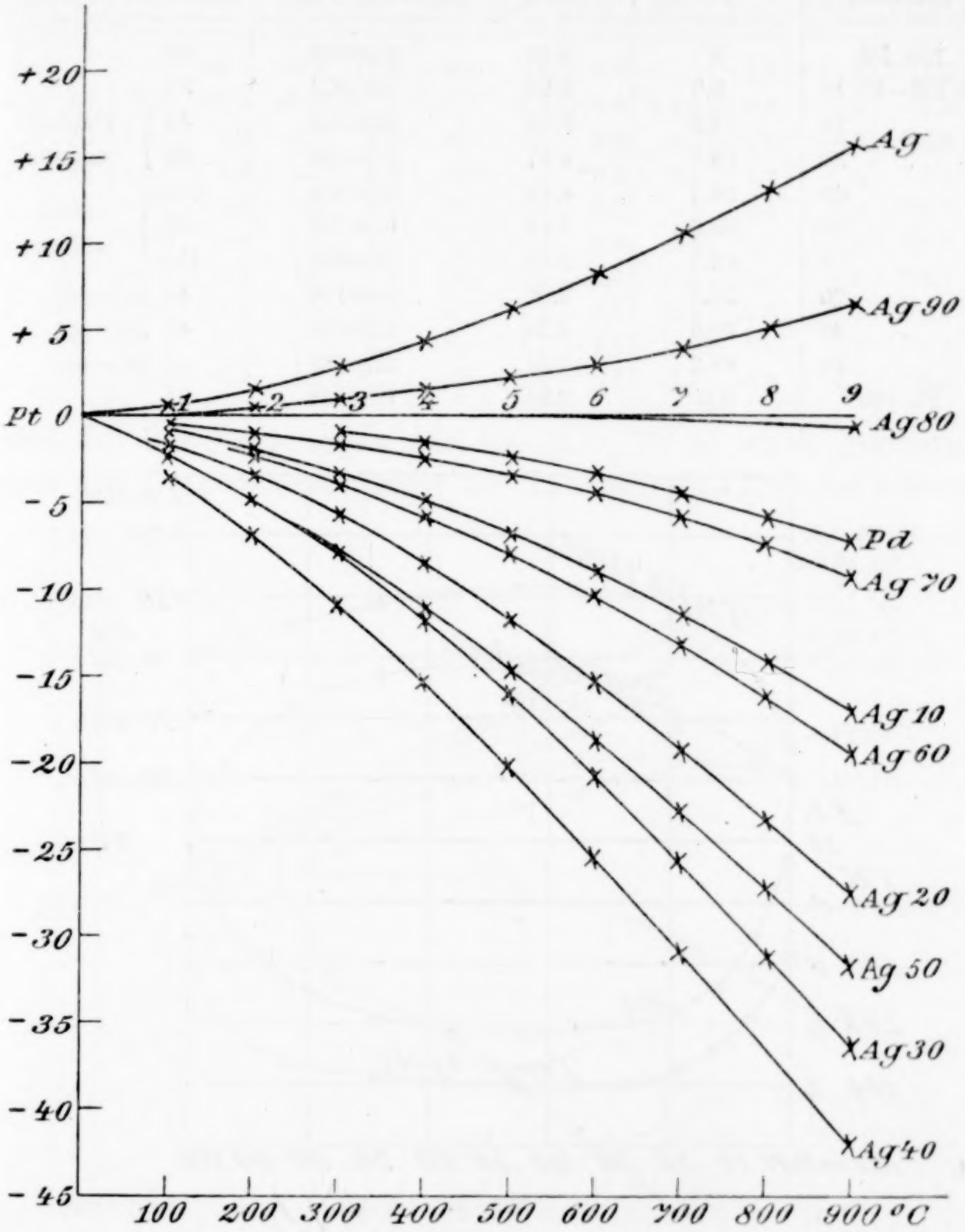


Fig. 4.

wesentlich schlechtere Ziehbarkeit ungünstig beeinflufst. Von den Legierungen mit 40—60% Pt waren kaum für die Zerreifsversuche brauchbare Stücke zu erhalten, sie kommen also für praktische Zwecke nicht in Betracht. Das Maximum der Härte liegt bei 70 Gewichtsprozent = 56.2 Atomprozent Pt. Die Thermokräfte der

Tabelle 5.

Gewichtsprozente	Atomproz. Pt	$EL \times 10^{-4}$ bei 0°	TK zw. 0° u. 160°	Zugfestigkeit des 1 mm-Drahts in kg
100 Pd	0	9.47	0.00328	30
90 Pd—Pt 10	5.7	6.93	0.00214	33
„ 20	12.0	5.28	0.00155	40 } vielfach
„ 30	19.0	4.57	0.00128	39 } unganz
„ 40	26.7	4.12	0.00104	(43) } stark
„ 50	35.3	3.89	0.00103	(38) } unganz
„ 60	45.0	3.78	0.00096	(43) }
„ 70	56.2	3.90	0.00100	48 (46—50)
„ 80	68.5	4.28	0.00118	47 (46—49)
„ 90	83.3	5.38	0.00136	42 (41—44)
Pt 100	100	9.94	0.00348	24

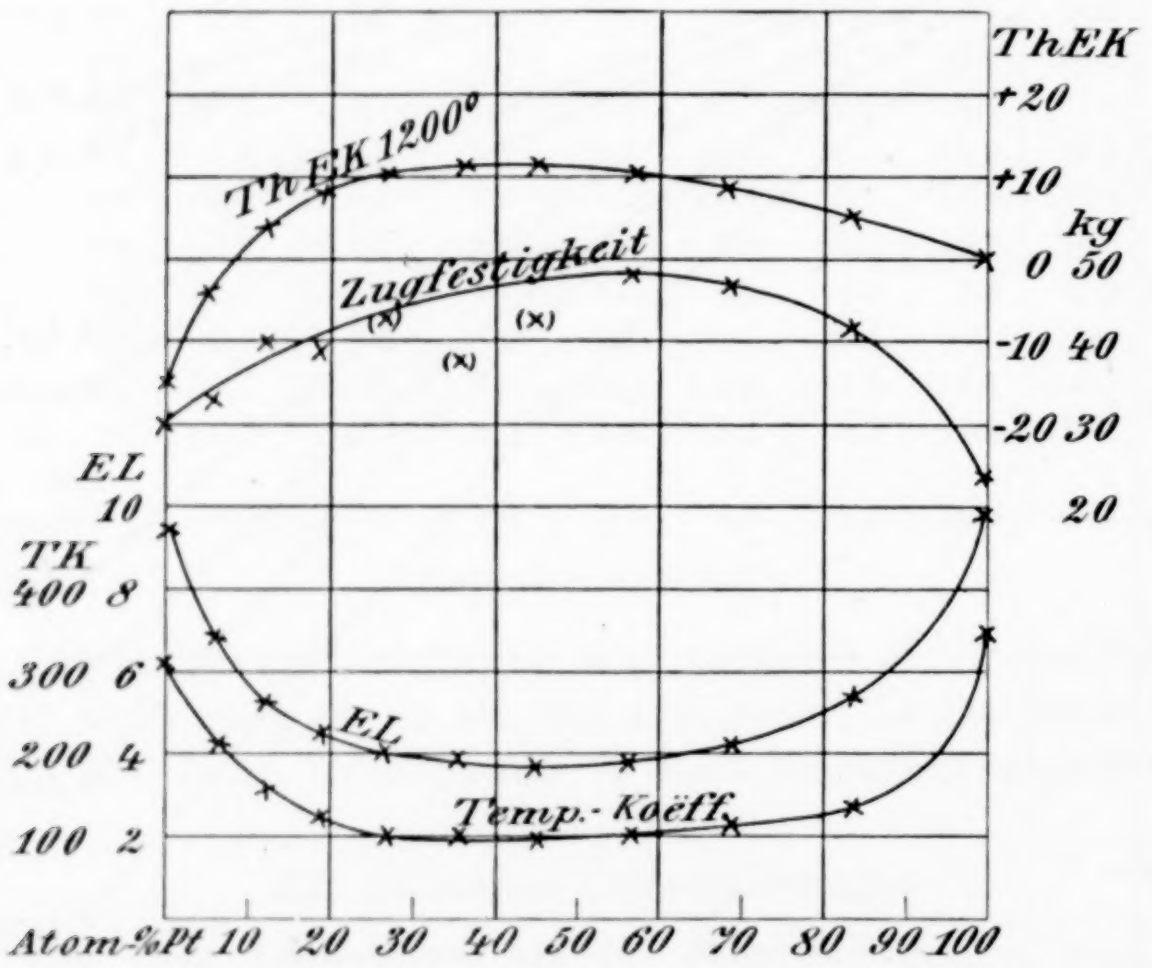


Fig. 5.

Legierungen (Fig. 6 und Tabelle 6) sind positiv gegen Palladium und mit Ausnahme der Legierung 10-Platin-Palladium-90, auch gegen Platin. Sie entsprechen damit der allgemeinen Regel,[1] während die Palladium-Gold- und Palladium-Silberlegierungen Ausnahmen von ihr bilden. Die Kurven zeigen einen interessanten Verlauf: sie

[1] Vgl. Schenck, *Ann. Phys.* **32** (1910), 266.

Tabelle 6.

Thermokräfte gegen Platin in Millivolt.

Legierung	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Pd		−1.1	−1.8	−2.6	−3.4	−4.6	−6.0	−7.5	−9.2	−11.0	−13.0	−15.0
Pd—Pt 10	+0.3	+0.6	+0.8	+1.0	+1.0	+0.8	+0.6	+0.1	−0.6	−1.5	−2.5	−3.7
„ 20	+0.7	1.4	2.1	2.8	3.4	3.9	4.3	4.7	+4.8	+4.7	+4.5	+4.1
„ 30	+0.8	1.6	2.5	3.5	4.4	5.3	6.2	6.8	7.4	7.9	8.1	8.2
„ 40	+0.7	1.6	2.6	3.6	4.6	5.7	6.7	7.6	8.4	9.0	9.7	10.2
„ 50	+0.8	1.6	2.6	3.6	4.7	5.8	6.8	7.8	8.8	9.7	10.6	11.3
„ 60	+0.7	1.5	2.3	3.3	4.4	5.4	6.5	7.6	8.5	9.5	10.6	11.5
„ 70	+0.6	1.2	2.0	2.8	3.7	4.7	5.6	6.5	7.5	8.4	9.3	10.2
„ 80	+0.5	1.1	1.7	2.5	3.3	4.1	4.9	5.7	6.4	7.2	8.1	9.0
„ 90	+0.3	0.7	1.2	1.7	2.3	2.7	3.2	3.7	4.2	4.7	5.2	5.7

sind bei den Legierungen mit 10—40% Pt so stark gekrümmt, dafs der Temperaturkoeffizient der Thermokraft dE/dt bei höheren

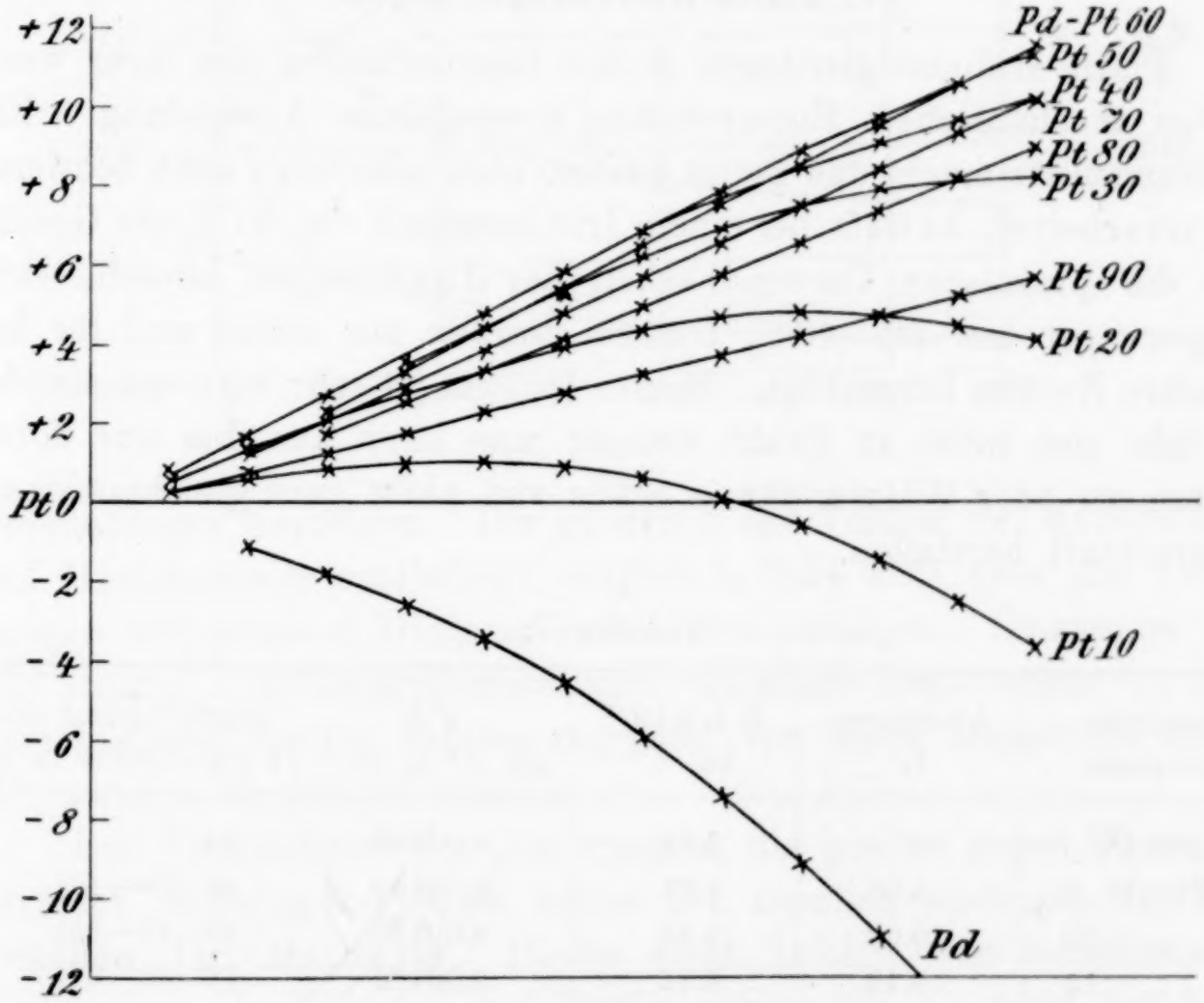


Fig. 6.

Temperaturen negative Werte annimmt. Infolgedessen ist übrigens auch das Zusammenfallen der Minima von E.L. und T.K. mit dem Maximum der Th.E.K. bei 1200° (siehe Fig. 5) zufällig; bei Temperaturen von 1100° an abwärts hat die Legierung mir 50 Gewichts-

prozent = 35.3 Atomprozent Pt die gröfste Th.E.K. Für die graphische Darstellung wurden jedoch hier wie immer die Zahlen für die höchst beobachtete Temperatur gewählt, weil sie die am stärksten gekrümmte und deshalb charakteristischste Kurve geben.

Für zwei von diesen Legierungen, nämlich mit 10 und mit 90% Pt, liegen ältere Messungen von Holborn[1] vor, die Rudolfi[2] teilweise wiedergegeben und zur Konstruktion einer Kurve verwendet hat. Von ihnen stimmen die Messungen an der Legierung 10-Palladium-Platin-90 mit den meinen überein, während die für die Legierung 90-Palladium-Platin-10 sehr stark von ihnen abweichen. Da meine Zahlen sich dem jetzt erst vorliegenden Gesamtbilde besser anpassen, nimmt Herr Geh.-Rat Holborn nach freundlicher brieflicher Mitteilung an, dafs der Unterschied durch gröfsere Reinheit meiner Ausgangsmetalle bedingt ist.

IV. Platin-Iridiumlegierungen.

Platin-Iridiumlegierungen finden bekanntlich wegen ihrer wertvollen mechanischen Eigenschaften ausgedehnte Anwendung. Ein Iridiumzusatz macht das Platin härter, aber allerdings auch schwerer zu verarbeiten, so dafs bei einem Iridiumgehalt von 40% die Grenze für die praktische Verwendbarkeit der Legierungen erreicht wird. Legierungen mit 30—40% Iridium werden nur selten und für besondere Zwecke hergestellt. Reines Iridium ist sehr hart und spröde, es läfst sich nicht zu Draht ziehen; man kann aus ihm nur durch Hämmern oder Walzen dünne Stäbe von nicht ganz gleichmäfsigem Querschnitt herstellen.

Tabelle 7.

Gewichtsprozente	Atomproz. Ir	$E\,L \times 10^{-4}$ bei 0°	$T\,K$ zw. 0° u. 160°	Zugfestigkeit des 1 mm-Drahts in kg
100 Pt	0	9.94	0.00348	24
95 Pt—Ir 5	5.05	5.61	0.00188	40 (39—41)
„ 10	10.09	4.34	0.00126	48 (43—50)
„ 15	15.13	3.72	0.00102	66 (65—67)
„ 20	20.16	3.39	0.00081	81 (80—82.5)
„ 25	25.19	3.17	0.00066	98 (94—100)
„ 30	30.21	3.04	0.00058	114 (110—117)
„ 35	35.21	2.71	0.00058	126 (123—129)

[1] Sitzungsber. der Berl. Akad. 1899, S. 694.

[2] *Z. anorg. Chem.* **67** (1910), 92.

Meine Untersuchungen, deren Ergebnisse in den Tabellen und Kurven Nr. 7 und 8 wiedergegeben sind, erstrecken sich auf Legierungen mit bis zu 35% Iridium. Bis zu diesem Gehalt zeigen E.L. und T.K. eine regelmäfsige Abnahme, die Zugfestigkeit ein ebenso

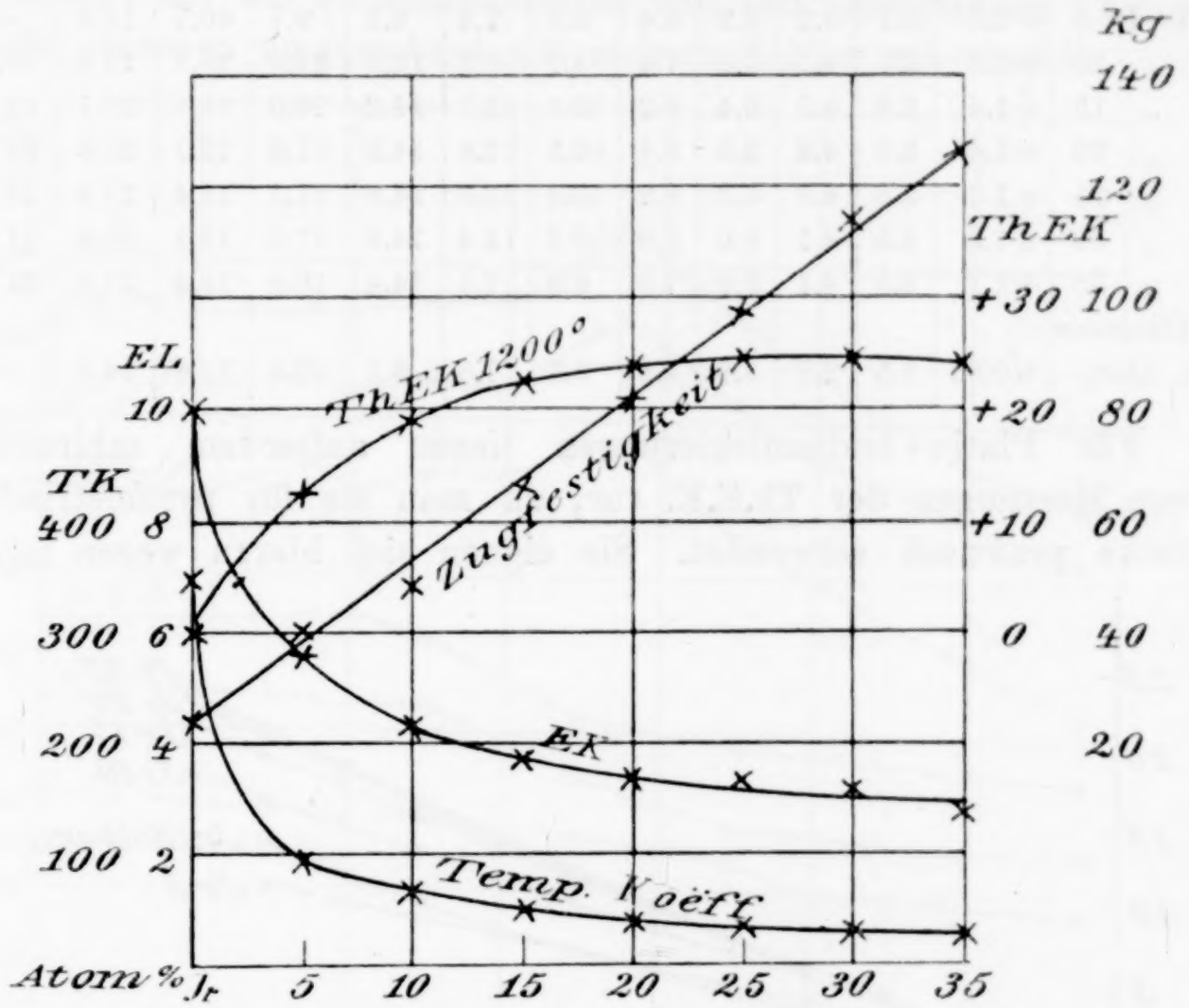


Fig. 7.

regelmäfsiges Ansteigen. Der gleichmäfsige Verlauf der Kurven läfst auf Mischkristalle schliefsen. Natürlich läfst sich über die Legierungen mit höherem Iridiumgehalt nichts aussagen. GUERTLER[1] hat die älteren Leitfähigkeitsmessungen einzelner Legierungen zu zwei verschiedenen Kurven zusammengefafst; von ihnen stimmt die untere mit meinen Messungen überein.

Die Thermokraft der Legierungen, die positiv gegen Platin ist, erreicht auffallender Weise schon bei ziemlich niedrigen Iridiumgehalten ihr Maximum. Dieses liegt infolge der verschiedenen Krümmung der Kurven bei Temperaturen bis zu 600° bei 20% Iridium und verschiebt sich bis zu der 30%-Legierung bei 1200°.

In die Tabelle sind die von HOLBORN und DAY[2] gemessenen Werte der Th.E.K. von reinem Iridium gegen Platin mit aufgenommen.

[1] *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 428.

[2] *Ann. d. Phys.* **2** (1900), 505.

Tabelle 8.

Thermokräfte gegen Platin in Millivolt.

Legierung	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Pt—Ir 5	+1.1	2.1	3.2	4.3	5.4	6.5	7.6	8.7	9.7	10.7	11.8	—
„ 10	+1.3	2.6	4.1	5.8	7.4	9.1	10.7	12.3	14.0	15.7	17.3	19.0
„ 15	+1.4	2.9	4.5	6.4	8.2	10.1	12.1	14.0	16.0	18.0	20.1	22.3
„ 20	+1.4	2.9	4.6	6.5	8.4	10.5	12.6	14.8	17.0	19.1	21.3	23.7
„ 25	+1.2	2.6	4.3	6.2	8.2	10.4	12.6	14.8	17.1	19.4	21.8	24.3
„ 30	+1.2	2.5	4.1	6.0	8.0	10.2	12.4	14.6	17.0	19.4	22.0	24.6
„ 35	+1.1	2.5	4.1	5.9	7.9	9.9	12.1	14.4	16.8	19.1	21.6	24.3
Ir (Holborn u. Day)	+0.65	1.5	2.5	3.6	4.8	6.1	7.6	9.1	10.8	12.6	14.5	—

Für Platin-Iridiumlegierungen liegen aufserdem zahlreiche ältere Messungen der Th.E.K. vor, da man sie für pyrometrische Zwecke praktisch verwendet. Sie eignen sich hierzu wegen ihres

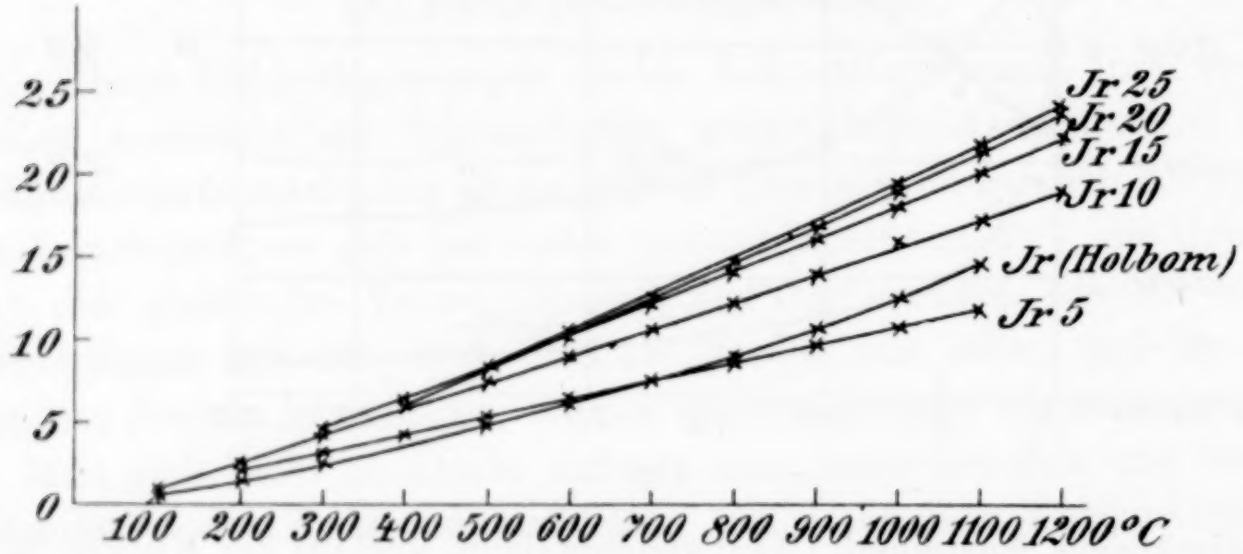


Fig. 8.

hohen Schmelzpunktes und der auf grofse Strecken fast linearen Abhängigkeit ihrer Th.E.K. von der Temperatur, haben aber bekanntlich gegenüber dem Le Chatelier-Element (Pt-Rh) den Nachteil, bei sehr hohen Temperaturen wegen des Verdampfens von Iridium veränderlich zu sein. Da die Gröfse der Th.E.K. sehr stark von der Zusammensetzung der Legierungen abhängt, kommt es sehr auf die Reinheit der verwandten Ausgangsmetalle an. Barus gibt in seinem 1892 erschienenen Buche: „Die physikalische Behandlung und die Messung hoher Temperaturen“ die Kurve für ein Thermoelement Platin-Iridium 20% gegen Platin wieder; die Thermokräfte betragen noch nicht $^2/_3$ derjenigen meiner entsprechenden Legierung. Offenbar hat Barus sehr unreine Ausgangsmetalle verwandt, was bei dem Stande der Technik vor 20 Jahren nicht weiter ver-

wunderlich ist. Ebenso sind die Zahlen von Barus für verschiedene Legierungen, die Le Chatelier[1] zitiert, viel zu niedrig und stimmen zudem unter sich nicht überein. Dagegen hat Steinmann[2] offenbar mit reinen Materialien gearbeitet. Die von ihm gegen Blei, allerdings nur bis zu Temperaturen von 260° gemessenen Thermokräfte stimmen umgerechnet mit meinen Zahlen gut überein.

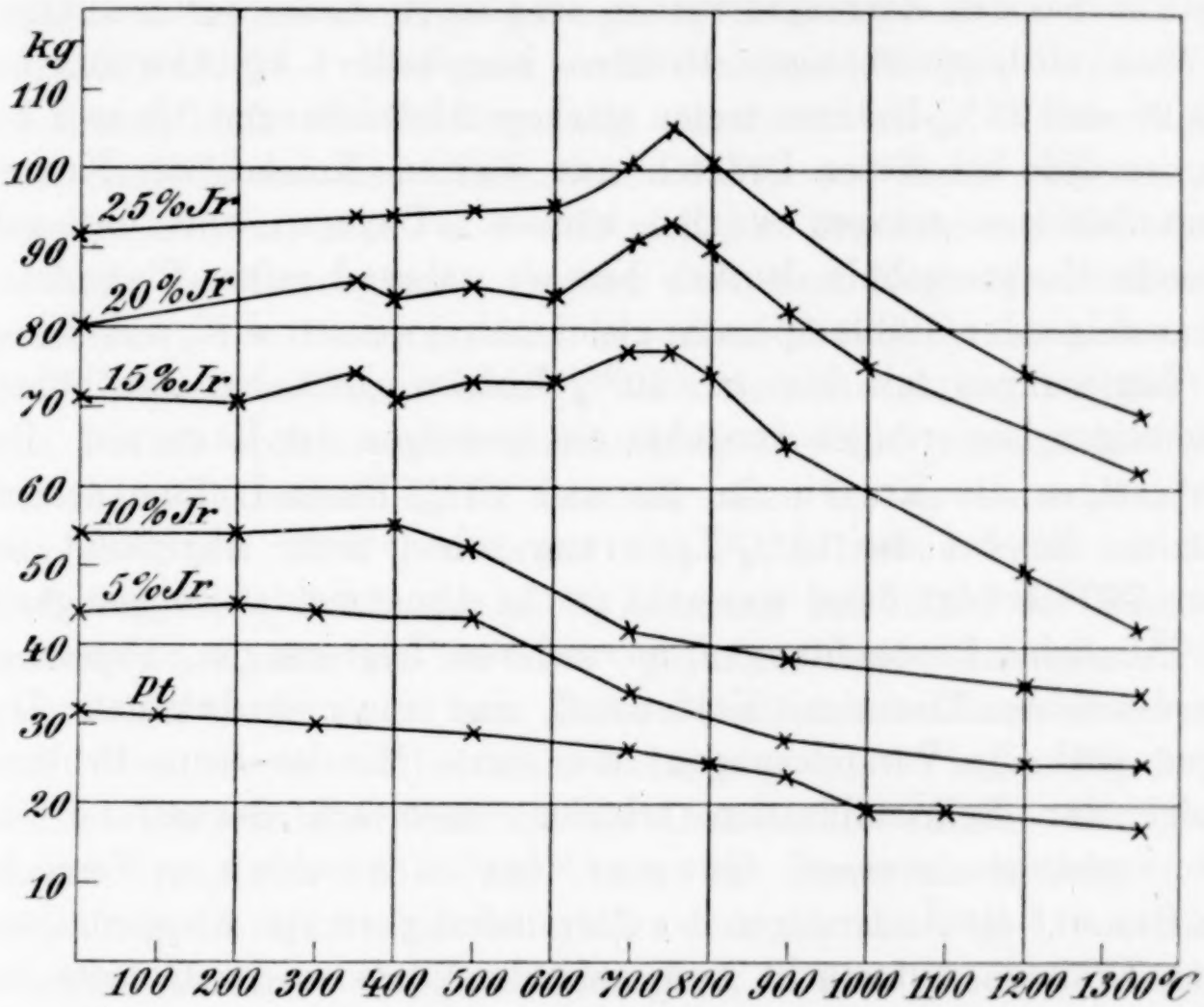


Fig. 9.

Einfluſs der Glühtemperatur auf die Zugfestigkeit von Platin-Iridiumlegierungen.

Wie schon im ersten Teil erwähnt, untersuchte ich an den Platin-Iridiumlegierungen auch den Einfluſs des Ausglühens auf die Zugfestigkeit und gelangte dabei zu überraschenden Resultaten.

Es wurden zu diesem Zwecke je vier 10 cm lange Stücke des hartgezogenen 1 mm-Drahtes im Röhrenofen $^1/_2$ Stunde lang auf die gewünschte Temperatur erhitzt, nachdem festgestellt war, daſs weiteres mehrstündiges Erhitzen die Zugfestigkeit nicht mehr veränderte. Danach wurden die Zerreiſsproben ausgeführt; ihre Ergebnisse sind in Fig. 9 graphisch dargestellt. Es sei bemerkt, daſs

[1] Mesure des Températures élevées (1900), S. 108 u. 109.

[2] Recherches sur la Thermo-électricité de quelques alliages. Dissertation, Genf 1900.

diese Versuche an den in der Technik gebrauchten, also nicht aus chemisch reinen Materialien legierten Drähten angestellt wurden. Ihre Zusammensetzung wurde nicht analytisch kontrolliert. Daraus erklären sich die Abweichungen, die sich bei einem Vergleich der für hartgezogene Drähte eingetragenen Werte mit den in Tabelle 7 angegebenen Zahlen für reine Drähte ergeben.

Die bei den Zerreifsversuchen erhaltenen Einzelwerte stimmen bei den niedrigprozentigen Drähten innerhalb 1 kg überein, bei den 20 und 25 %-Drähten treten stärkere Abweichungen (bis zu 2 kg) ein, so dafs bei diesen Drähten aus kleinen Knicken der Kurven keine Schlüsse gezogen werden können. Dagegen tritt das auffallende Hauptergebnis deutlich hervor: während reiner Platindraht mit ansteigender Glühtemperatur gleichmäfsig weicher wird, und ebenso die Legierungen mit bis zu 10 % Iridium, tritt bei den höherprozentigen Legierungen zunächst ein Ansteigen der Härte ein. Bei 750° zeigen die Kurven für 20 und 25 % Platin-Iridium scharfe Spitzen, die bei der 15 %-Legierung schon mehr abgeflacht ist. Über 750° erfolgt dann eine sehr rasche Abnahme der Zugfestigkeit.

Ähnliche Beobachtungen an anderen Legierungen, abgesehen von denen des Eisens mit Kohlenstoff, sind mir nicht bekannt. Dagegen sind die Veränderungen, die reine Metalle beim Erhitzen infolge der Rekristallisation erleiden, mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Gewecke[1] hat im Anschluſs an Versuche von Beilby[2] die Änderungen der Zerreifsfestigkeit von Kupferdrähten beim Erhitzen untersucht und gefunden, dafs sie im Gebiete der Rekristallisation zwischen 200 und 250° sehr rasch, bei weiterem Erhitzen bedeutend langsamer abnimmt, während sich E.L. und T.K. ebenso sprungweise im entgegengesetzten Sinne ändern.

Für die Erklärung meiner Beobachtungen an Legierungen kommt die Rekristallisation nicht in Betracht, da alle bisher untersuchten Metalle im kristallinischen Zustande weicher sind als im gezogenen.

Die von vornherein unwahrscheinliche Vermutung, dafs die bei höheren Temperaturen erfolgende, an den Anlauffarben leicht zu beobachtende oberflächliche Oxydation des Iridiums mit der Veränderung der Härte in Zusammenhang stehen könnte, wurde durch einen im Wasserstoffstrom bei 750° ausgeführten Versuch widerlegt: die völlig blank gebliebenen Drähte zeigten die gleiche Zunahme der Zugfestigkeit wie die an der Luft geglühten. Es mufs

[1] Dissertation, Darmstadt 1910.

[2] Siehe z. B. *Proc. Roy. Soc.* **79 A** (1907), 463.

sich hier also um eine Strukturänderung im Draht handeln, die möglicherweise auf eine Umwandlungserscheinung beim Iridium zurückzuführen ist; vielleicht wird die in Aussicht genommene metallographische Untersuchung hierüber Aufklärung bringen.

Des praktischen Interesses wegen sei erwähnt, dafs die Dehnbarkeit der Platin-Iridiumdrähte durch das Ausglühen stark wächst, und zwar um so mehr, je geringer ihr Iridiumgehalt ist. Die Dehnbarkeit wurde — nicht ganz exakt wissenschaftlich — in der Weise bestimmt, dafs die Verlängerung gemessen wurde, welche die zu den Zerreifsversuchen dienenden Drähte auf ihrer eingespannten Strecke erlitten; d. h. es wurde nicht die Ausdehnung bis zur Erreichung der Bruchgrenze, sondern nach dem Eintreten des Bruches gemessen. Die Dehnung wird bei einer Glühtemperatur von etwa 500° bequem mefsbar, beträgt nach dem Ausglühen bei 800° für alle Drähte noch ziemlich gleichmäfsig 10—15%, steigt dann aber bei chemisch reinem Platin ziemlich rasch bis zu einem Maximum von 60% bei 1100°, während 5%-Platin-Iridiumdraht mit 37% Dehnung, 20%-Draht mit 27% Dehnung bei 1200° das Maximum erreicht; d. h. also ein bei 1100° geglühter Draht aus reinem Platin von 10 cm Länge und 1 mm Dicke dehnt sich bei Zerreifsversuchen auf 16 cm, bevor er (bei einer Belastung von 17 kg, s. Fig. 9) zerreifst. Die stärkste Zunahme der Dehnbarkeit fällt in das Temperaturintervall von 900—1000°; aus der durch sie bedingten Verringerung des Querschnittes erklärt sich die aus Fig. 9 ersichtliche stärkere Abnahme der Zerreifsfestigkeit in dem gleichen Gebiete.

Es sei noch darauf hingewiesen, dafs die Dehnbarkeit bei reinen Metallen nach den Untersuchungen von Beilby infolge der Rekristallisation mit abnehmender Zugfestigkeit wächst, bei den Platin-Iridiumlegierungen dagegen mit der Glühtemperatur steigt, obwohl die Zugfestigkeit zunächst zunimmt.

5. Platin-Goldlegierungen.

Doerinckel[1] hat festgestellt, dafs bis zu einem Gehalte von 60% Platin Mischkristalle vorliegen; die höheren Legierungen konnten wegen ihrer zu hohen Schmelzpunkte auf thermischem Wege nicht untersucht werden. Leider war es nicht möglich, die Ergebnisse des Diagrammes durch elektrische Messungen zu ergänzen, da die Legierungen nur bis zu einem Gehalte von 20% Platin leicht,

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 345.

Tabelle 9.

Gewichtsprozente	$EL \times 10^{-4}$ bei 0°	TK zw. 0° u. 160°	Zugfestigkeit des 1 mm-Drahts in kg
100 Au	47.52	0.00326	21.5
90 Au—Pt 10	9.76	0.00098	32
„ 20	5.57	0.00054	52 (51—53)
„ 30	5.18	0.00059	58 (56—61) } soweit
„ 40	3.06	0.00037	69 } ganz

bis zu 40% Platin schwer, darüber hinaus aber überhaupt nicht mehr zu verarbeiten sind. Für praktische Verwendung eignen sich die Legierungen mit bis zu 20% Platin. Die gemessenen Werte sollen der Vollständigkeit halber hier aufgeführt werden (Tabelle 9). E.L. und T.K. sinken mit wachsendem Platingehalt, die Zugfestigkeit steigt, doch ist es schwer, bei den Legierungen mit 30 und 40% Platin überhaupt längere ganze Stücke von 1 mm Durchmesser zu erhalten.

Die Thermokräfte sind negativ gegen Platin und wachsen mit steigendem Platingehalt. Auffallender Weise liefsen sich keine konstante Werte erhalten, sondern die Thermokraft wurde bei wiederholtem Erhitzen des gleichen Drahtes immer stärker negativ,

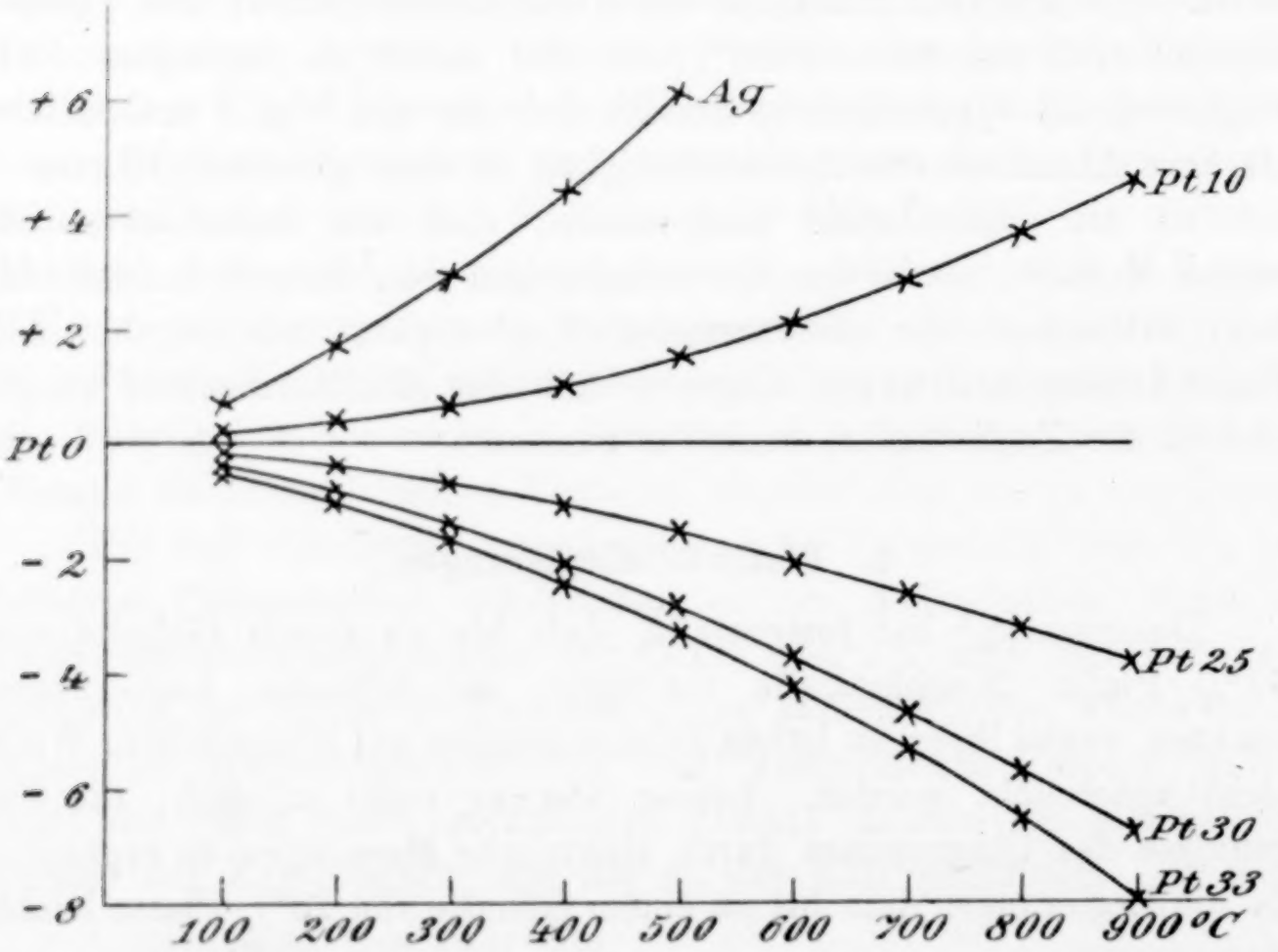


Fig. 10.

Tabelle 10.

Thermokräfte gegen Platin in Millivolt.

Legierung	100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Ag—Pt 10	+0.2	+0.4	0.7	(1.3) 1.0	(1.8) 1.5	(2.45) 2.1	(3.15) 2.8	(3.85) 3.6	(4.7) 4.5
„ 25	−0.2	−0.4	0.7	1.1	(1.4) 1.6	(1.8) 2.1	(2.3) 2.6	(3.0) 3.2	3.8
„ 30	−0.4	−0.8	1.4	(2.0) 2.1	(2.6) 2.8	(3.5) 3.7	(4.5) 4.7	(5.5) 5.7	(6.6) 6.8
„ 33	−0.5	−1.0	1.6	(2.2) 2.5	(3.0) 3.4	(3.9) 4.3	(5.0) 5.4	(6.3) 6.6	(7.8) 7.9

ohne nach zweistündigem Erhitzen auf 900° einen konstanten Endwert zu erreichen. Die Differenzen zwischen der ersten und letzten Messung waren sehr grofs, sie betrugen bei höheren Temperaturen bis zu 2 Millivolt. Theoretisch ist ja bei jedem Draht, sowohl bei Legierungen als auch bei reinen Metallen, ein Einflufs des Ausglühens auf die Thermokraft zu erwarten, weil Strukturveränderungen im Drahte vor sich gehen. Beilby hat bei Silber und Gold die Th.E.K. zwischen hartgezogenen und geglühten Drähten gemessen. Die maximale Differenz betrug bei Silber 27, bei Gold 2 Mikrovolt; diese Änderungen sind also so gering, dafs sie innerhalb der Mefsfehler der von mir angewandten Methode liegen, und wurden tatsächlich auch bei allen anderen Legierungsreihen nicht beobachtet.

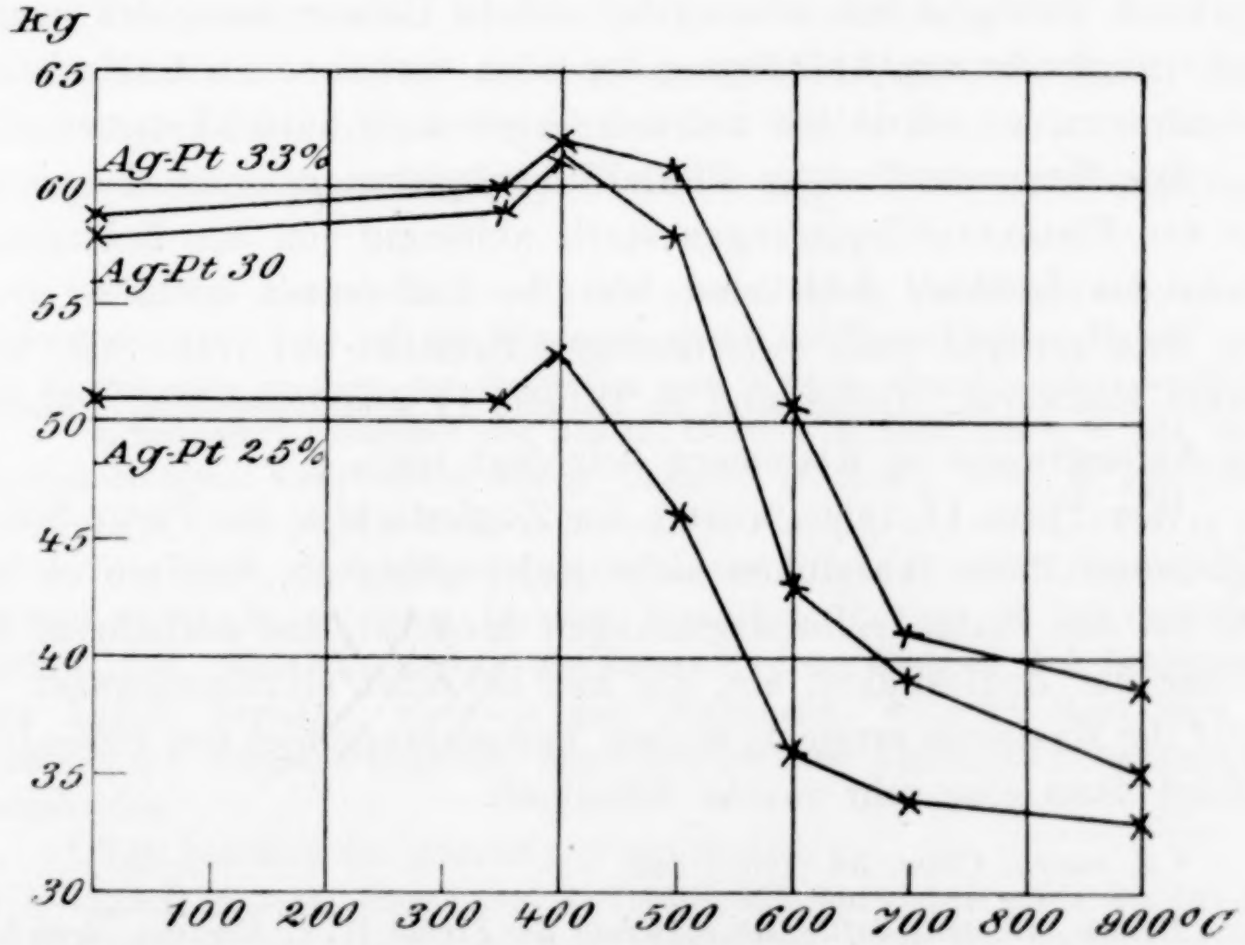


Fig. 11.

Einflufs der Glühtemperatur auf die Zugfestigkeit von Platin-Silberlegierungen.

Vielleicht handelt es sich bei den Platin-Gold- und bei den noch zu besprechenden Platin-Silberlegierungen um langsam verlaufende Umwandlungen, z. B. Umsetzung unausgeglichener Mischkristalle. Da die Arbeit aus äufseren Gründen zum Abschlufs gebracht werden mufste, konnte ich darüber keine Untersuchung mehr anstellen. Für Mefszwecke kommen die Legierungen jedenfalls nicht in Frage; von einer Wiedergabe der Zahlen soll deshalb abgesehen werden.

Auch von den Platin-Silberlegierungen sind nur die mit niedrigem Platingehalte zu verarbeiten; solche mit bis zu 33% Platin finden, aufser in der Bijouterie, wegen ihres niedrigen T.K. für elektrische Mefseinrichtungen praktisch Anwendung. Wissenschaftlich wäre die Feststellung der elektrischen Eigenschaften für die ganze Legierungsreihe insofern interessant gewesen, als nach dem von Doerinckel[1] festgestellten Schmelzdiagramm hier die einzige Ausnahme von der Regel (unbegrenzte Mischbarkeit) vorliegt. Zudem ist noch nicht festgestellt, ob eine chemische Verbindung mit einem Platingehalt zwischen 45 und 50% existiert.

Es scheint nicht ausgeschlossen, dafs es unter Innehaltung besonderer Vorsichtsmafsregeln gelingen wird, auch die Legierungen mit höherem Platingehalt zu Draht zu verarbeiten. Sollte sich Gelegenheit bieten, durch eine systematische Untersuchung der ganzen Legierungsreihe zur Aufklärung der noch vorhandenen Unklarheiten beizutragen, so werde ich auf den Gegenstand zurückkommen.

Die Thermokräfte der Platin-Silberlegierungen sind ebenso wie die der Platin-Goldlegierungen stark abhängig von der Erhitzungsdauer der Drähte; doch sind hier die Differenzen nicht so grofs, und man erreicht nach zweistündigen Erhitzen auf 700—800° konstante Endwerte. Diese sind in Tabelle 11 wiedergegeben, während die Anfangswerte in Klammern beigefügt sind.

Wie Figur 11 zeigt, nimmt die Zugfestigkeit der Platin-Silberlegierungen beim Ausglühen nicht gleichmäfsig ab, sondern es tritt wie bei den Platin-Iridiumlegierungen zunächst eine auffallende Zunahme der Zugfestigkeit ein, die hier bei einer Glühtemperatur von 400° ihr Maximum erreicht; in dem Temperaturgebiet von 400—700° erfolgt dann eine sehr rasche Abnahme.

[1] *Z. anorg. Chem.* **54** (1907), 338.

Hanau, Wissenschaftl. Laboratorium der Firma W. C. Heraeus, G. m. b. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1911.

Über den Nachweis des festen Wasserstoffarsens.

Von

Hans Reckleben und Johannes Scheiber.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.)

Neben dem gasartigen Arsenwasserstoff, H_3As, ist seit nahezu 100 Jahren ein festes Arsenhydrür bekannt. Es herrschen aber trotz dieser langen Zeit immer noch Zweifel darüber, ob bei der einen oder anderen Reaktion dieses feste Hydrür oder metallisches[1] Arsen gebildet wird. Aufserdem sind auch hinsichtlich der Formulierung noch nicht alle Unsicherheiten behoben, wenngleich das Symbol H_2As_2 am häufigsten anzutreffen ist.[2]

Die Ursachen hierfür sind leicht einzusehen. So entsteht festes Wasserstoffarsen meist in amorpher Form aus wässerigen Reaktionslösungen, gemischt mit mehr oder weniger metallischem Arsen. Eine Trennung beider Stoffe ist aber nicht möglich, da es an Lösungsmitteln[3] wie an anderen geeigneten Agenzien fehlt. Dazu kommt noch die leichte Oxydierbarkeit beider Produkte, sowie die geringe Beständigkeit des festen Hydrürs gegen Temperaturerhöhung.[4]

---

[1] Obgleich hierbei meist auch die „metallische" Modifikation des Arsens abgeschieden wird, so soll im folgenden durch die Bezeichnung „Metall" nicht die Modifikation sondern der Gegensatz zum Hydrür charakterisiert werden.

[2] E. Schmidt, Lehrbuch der pharm. Chemie, 5. Aufl., 1907, S. 384, sowie Richter-Klinger, Lehrbuch d. anorg. Chemie, 11. Aufl., 1906, S. 163 formulieren As_4H_2 bzw. As_2H. Kerl in Muspratts Chemie, 4. Aufl., I, 1888, S. 1204 spricht von As_4H_2 und AsH_2. Gmelin-Friedheim, 7. Aufl., III, 2, (1908), S. 430 erkennt nur As_2H_2 an, desgl. Dammer, Handbuch II, 1894, S. 162 und Suppl. 1903, S. 332. Eine Erwähnung des festen Hydrürs fehlt in den Lehrbüchern von Abegg, Erdmann, Ostwald und Hollemann, während Bodländer die Existenz der Substanz andeutet, ohne sich für eine bestimmte Konstitution zu entscheiden.

[3] Vgl. hierüber die Anmerkg. 1 auf S. 263.

[4] Nach Magnus, *Pogg. Ann.* **17** (1829), 526, entwickelt auch das bei 100° im H_2-Strom getrocknete Hydrür noch Wasserstoff, wenn man es höher erhitzt. Es fehlt aber der Beweis, dafs nicht auch schon vorher Wasserstoff abgespalten worden ist.

Direkte Methoden für den Nachweis gebundenen Wasserstoffs haben deshalb keine besondere Aussicht auf Erfolg. Denn der Überführung in Wasser steht die Unsicherheit des Gelingens vollkommener Trocknung ohne gleichzeitige partielle Oxydation oder Zersetzung entgegen. Aus dem gleichen Grunde versagt auch die Bestimmung des Arsens, denn die unvermeidbaren Versuchsfehler sind gröfser als die Differenzen im Arsengehalt des festen Hydrürs und des Arsens selbst (H_2As_2 fordert As = 98.87 %, HAs_2 sogar As = 99.49 % gegenüber 100 % As). Selbst die direkte Abspaltung des Wasserstoffs aus dem feuchten Produkt, wie sie von MAGNUS[1] und von WIEDERHOLD[2] ausgeführt ist, hat ihre prinzipiellen Bedenken, weil nicht nur der quantitative Verlauf der Spaltung in Frage steht, sondern auch über Herkunft des gefundenen Wasserstoffs Unsicherheit herrscht. Denn es ist nicht ausgeschlossen, dafs fein verteiltes metallisches Arsen, wie es das feste Hydrür ja begleitet, Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt.[3] Den auf dieser Grundlage ausgeführten Versuchen ist deshalb nur qualitative Bedeutung beizulegen, um so mehr, da beide Autoren auf Analyse des entwickelten Gases verzichteten, was schon ENGEL zur Ablehnung der aus ihren Beobachtungen gezogenen Schlüsse veranlafst hat.[4]

Auch den indirekten Methoden ist nicht immer der Erfolg zuteil geworden, auf den sie rechnen konnten, da bei ihnen von prinzipieller Unzulänglichkeit keine Rede sein kann, sobald sie auf Reaktionen von durchsichtigem Verlaufe gegründet sind. Die Unstimmigkeiten in den Ergebnissen verschiedener Autoren sind auch leicht verständlich, weil bislang niemals Reaktionen allgemeiner Art herangezogen wurden, die für eine gröfsere Zahl der Fälle anwendbar sind, in denen eventuell festes Hydrür entsteht. Den benutzten Spezialreaktionen aber fehlt es zum Teil an der nötigen Eindeutigkeit. Die ungenügende Berücksichtigung dieser allgemeinen Gesichtspunkte

---

[1] l. c.; die Zersetzung geschah in Wasserstoffatmosphäre, wobei ein in seinem oberen Teile umgebogenes Eudiometer als Apparat diente. Die Sperrflüssigkeit war Wasser.

[2] *Pogg. Ann.* **118** (1863), 618; auch hier wurde ein sehr einfacher Apparat benutzt und zudem anscheinend nicht für den notwendigen Luftausschlufs Sorge getragen. Als Sperrflüssigkeit diente Quecksilber. Eine genaue Volumbestimmung dürfte die gewählte Versuchsanordnung nicht gestatten.

[3] Hingewiesen sei auf einige Fälle der überraschend leichten Selbstoxydation feuchten Arsens; vgl. SCHWABE, *Brandes Archiv* **11** (1825), 262. — BÜCHNER, ebend. **19** (1827), 258. — BOULLAY, *Journ. Pharm.* **13**, 433.

[4] *Compt. rend.* **77** (1873), 1547.

hat so zur Aufstellung von nicht weniger als drei verschiedenen Formeln für festes Wasserstoffarsen geführt, nämlich H_2As, H_2As_2, bzw. HAs und HAs_2, ohne dafs darum die Berechtigung aller dargetan wäre.

Das Symbol H_2As folgerte Soubeiran[1] aus der quantitativen Kontrolle eines schon von Davy[2] sowie Gay-Lussac und Thénard[3] ausgeführten Versuches, indem er das Volumen und den Arsengehalt des aus gewogenen und zusammengeschmolzenen Mengen Arsen und Kalium beim Zersetzen mittels Wasser erhältlichen Gases ermittelte:

$$\begin{cases} K_3As + 3H_2O = 3KOH + H_2As + H \\ K_3As + 3H_2O = 3KOH + H_3As \end{cases}$$

Eine Kritik dieser Versuche findet sich schon bei Wiederhold,[4] der die aus ihnen gezogenen Schlüsse entschieden ablehnte. Aufserdem hat später Janowsky[5] gezeigt, dafs reines K_3As (bzw. Na_3As) zu reinem H_2As_2 führt.

Die Formel H_2As_2, bzw. HAs wird von Janowsky[6] aufser wegen des Ergebnisses der direkten Analyse auch deshalb befürwortet, weil bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Arsenwasserstoffgas kein freier Wasserstoff gebildet werde:

$$PCl_5 + H_3As = PCl_3 + HAs + 2HCl.$$

Die Zusammensetzung HAs_2 endlich, welche schon Wiederhold[7] annahm, soll sich nach Ogier[8] aus der Volumzunahme ergeben, die Arsenwasserstoffgas bei der dunklen elektrischen Entladung aufweist:

$$2H_3As = HAs_2 + 5H.$$

Ogier bleibt indes den Beweis schuldig, dafs die als HAs_2 angesprochene Abscheidung einheitlich ist, also nicht etwa ein Gemisch von As_2 und H_2As_2 darstellt. Zu der hieraus entspringenden Unsicherheit kommt noch die widersprechende Angabe von Kerl,[9] derzufolge die erwähnte Reaktion zu H_2As führen soll.

---

[1] *Pogg. Ann.* **19** (1830), 208.
[2] *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1809—10**; *Schweigg. Journ.* **3** (1811), 347.
[3] *Ann. Chim.* **73** (1810), 229—253: *Schweigg. Journ.* **1** (1811), 498.
[4] *Pogg. Ann.* **118** (1863), 616.
[5] *Ber.* **6** (1873), 220.
[6] *Ber.* **8** (1875), 1638.
[7] l. c.
[8] *Ann. chim. phys.* [5] **20** (1880), 23.
[9] Muspratts Chemie, 4. Aufl., I, 1888, S. 1204.

Nach alledem stand fest, dafs nur eine Reaktion von absoluter Eindeutigkeit Aufschlufs darüber geben konnte, wie es mit der Zusammensetzung des festen Hydrürs tatsächlich steht. Diese Reaktion mufste zudem so beschaffen sein, dafs sie mindestens die Mehrzahl der als festes Hydrür angesehenen Abscheidungen zu untersuchen erlaubte.

Ein Prozefs von der erforderlichen Anwendbarkeit wurde in der Oxydation gefunden, nachdem die Frage nach dem geeigneten Oxydationsmittel gelöst war. Jod und auch Permanganat kamen nicht in Frage, da sie die Arsenniederschläge nicht genügend schnell lösten, besonders wenn diese in kompakterer Form vorlagen. Aufserordentlich brauchbar war aber ammoniakalische Silbernitratlösung. Arsentrioxyd wird durch dieses Agens unter Silberabscheidung in Arsensäure übergeführt,[1] desgleichen[2] metallisches Arsen und Arsenwasserstoffgas, welche durch Silbernitrat allein in arsenige Säure übergehen.[3] Festes Arsenhydrür verhält sich analog, wie im folgenden gezeigt wird.

Die jeweils entstehenden Silbermengen sind verschieden, wie ein Blick auf die schematischen Umsetzungsgleichungen sofort ersehen läfst:

$$\begin{aligned} As_2O_3 + 2Ag_2O &= As_2O_5 + 4Ag, \\ As_2 + 5Ag_2O &= As_2O_5 + 10Ag, \\ 2H_3As + 8Ag_2O &= As_2O_5 + 16Ag + 3H_2O, \\ H_2As_2 + 6Ag_2O &= As_2O_5 + 12Ag + H_2O. \end{aligned}$$

Daraus folgt das Atomverhältnis:

$$As : Ag = 1 : 5$$

für metallisches Arsen. Es wird $1 : < 5$, wenn das Arsen mit Sauerstoff, $1 : > 5$, wenn es mit Wasserstoff verbunden ist.

Da das jeweilige Atomverhältnis As : Ag durch eine As- und eine Ag-Bestimmung erhalten wird, so ist es natürlich nicht notwendig, die zu analysierende Substanz erst zu isolieren, zu reinigen und selbst auf die Wage zu bringen. Es ist also die Möglichkeit gegeben, in einer indifferenten Atmosphäre erzeugte Stoffe sofort zu

[1] Leop. Meyer, *Journ. prakt. Chem.* **22** (1880), 103.

[2] Reckleben, Lockemann und Eckardt, *Zeitschr. analyt. Chem.* **46** (1907), 671 ff. — Reckleben u. Lockemann, ebend. **47** (1908), 126 ff.

[3] Für Arsen ist dies von Senderens, *Compt. rend.* **104** (1887), 175, gezeigt; für Arsenwasserstoffgas von Soubeiran, *Pogg. Ann.* **19** (1830), 202, sowie von Pozzi, *L'ind. chim.* **6** (1904), 144.

analysieren, ohne sie vorher der Gefahr einer Oxydation durch Luft auszusetzen.

Bei Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode war aufserdem zu berücksichtigen, dafs sie nicht nur Analysen einheitlicher Arsenverbindungen, sondern auch von Gemischen zweier arsenhaltiger Stoffe erlaubt. Bei ternären Gemengen versagt sie. Man kann solche im zur Erörterung stehenden Falle im allgemeinen[1] indes vermeiden, wenn man das Wasserstoffarsen unter peinlichstem Luftabschlufs erzeugt und für seine sofortige Umsetzung mit ammoniakalischer Silberlösung Sorge trägt. Zur Analyse gelangen derart dann meist binäre Gemenge, da es nur in den seltensten Fällen möglich ist, Wasserstoffarsen frei von Arsen darzustellen.

Nach alledem ergab sich folgende Arbeitsweise: Die unter sorgfältiger Fernhaltung von Sauerstoff erzeugte Mischung von Arsen und Wasserstoffarsen (bzw. gegebenenfalls jeder dieser Stoffe allein) wurde mittels ammoniakalischer Silbernitratlösung[2] gekocht.[3] Das (teilweise als Spiegel) abgeschiedene Silber wurde als solches oder in Form von AgCl gewogen. Im Filtrat wurde nach Entfernung des überschüssigen Silbers in der wieder ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit das Arsen mittels Magnesiamischung[4] gefällt. Dividierte man nun die für Silber, bzw. Arsen gefundenen Gewichtsmengen durch die entsprechenden Atomgewichte, so ergab sich direkt das atomistische Verhältnis zwischen As und Ag und daraus die ursprüngliche Oxydationsstufe des Arsens.

Die bei einer Reihe von Arsen-, bzw. Wasserstoffarsenfällungen gefundenen Werte gingen niemals über 1 : 6 hinaus, ein Zeichen dafür, dafs Existenz eines Wasserstoffarsens H_2As nicht wahrscheinlich ist, da dieses das Verhältnis 1 : 7 fordert.[5] Auch für das Be-

---

[1] Es scheiden nur die Fälle aus, wo Wasserstoffarsen aus arseniger Säure erzeugt wird, Olszewski, *Arch. Pharm.* [3] **13** (1878), 563. — Blondlot, *Ann. chim. phys.* [3] **68**, 186; *J. B.* **1863**, 681.

[2] Ammoniakalische Chlorsilberlösung oxydiert nicht quantitativ; vgl. Reckleben, Lockemann und Eckardt, *Zeitschr. analyt. Chem.* **46** (1907) 709.

[3] Die Gefahr, dafs sich Berthollets Knallsilber bildet (vgl. A. Sieverts, *Zeitschr. angew. Chem.* **22** (1909), 6), ist nicht sehr grofs, wenn man für rechtzeitigen Ersatz des verdampfenden Ammoniaks sorgt.

[4] Wegen des notwendigen Nitratgehaltes der Lösung war diese Methode anderen vorzuziehen.

[5] Die Existenz einer solchen Verbindung ist auch sonst nicht so begründet, dafs ihrem eventl. Auftreten vorläufig noch besonders eingehende Untersuchungen zu widmen wären. (Vgl. auch unten das Ergebnis der Zer-

stehen einer Verbindung HAs_2 haben sich keine Anhaltspunkte ergeben. Ein solches Produkt fordert das Atomverhältnis 1 : 5.50. In dem Falle indes, wo mit seiner Entstehung gerechnet werden mufste (Zersetzung von H_3As unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung), wurden Werte über 1 : 5.50 gefunden, was nicht der Fall sein durfte. Um so mehr, da die angewandte Untersuchungsmethode sehr genau ist und Fehler erst in der zweiten Dezimale erwarten läfst.[1] Die dritte der überhaupt vorgeschlagenen Formulierungsweisen, H_2As_2, bzw. HAs, dürfte deshalb durch die nachstehend beschriebenen Versuche in allgemeinerer und sicherer Weise begründet sein, als bislang der Fall war.

Nach einer Oxydationsmethode sind von uns auch eine Reihe von Antimonniederschlägen untersucht worden, worüber in der folgenden Mitteilung berichtet wird. Überhaupt ist das Verfahren, gebundenen Wasserstoff durch Feststellung der Oxydationsgrade zu bestimmen, von allgemeinerer Anwendbarkeit. Auch Nachweis gewisser labiler Sauerstoffderivate und deren Analyse dürfte nach dem angedeuteten Modus möglich sein. Wir werden deshalb bemüht bleiben, die Brauchbarkeit solcher indirekter Analysenverfahren für Hydrüre, Suboxyde, Superoxyde usw. zu prüfen und bitten für einige Zeit um Überlassung dieses Arbeitsgebietes.

Experimentelles.

(Gemeinsam mit K. Strauss.[2])

Zur Untersuchung kamen hauptsächlich Arsenniederschläge, von denen bisher Analysen überhaupt noch nicht vorlagen, sowie solche, deren Natur noch zweifelhaft war.

1. Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom.

Das nach Schuller[3] durch gelindes Erwärmen im Wasserstoffstrom von den seine Oberfläche bedeckenden Oxyden befreite Arsen bildet beim stärkeren Erhitzen Sublimate von verschiedenem Aussehen. Direkt hinter der erhitzten Substanz setzt sich kristalli-

setzungsversuche mit H_3As unter dem Einflufs der dunklen elektrischen Entladung).

[1] Die Zahlen für Silber tendieren zudem meistens etwas nach unten.

[2] Vgl. dessen Dissertation. Leipzig 1911.

[3] *Math. naturw. Ber. Ungarn* **5** (1887), 95.

nisches, metallisch glänzendes Arsen ab, dann folgt der eigentliche Arsenspiegel, ein scheinbar amorphes, schwarzes Pulver, das sich beim Erhitzen leicht in die erste Modifikation umlagert. Hinter dem Spiegelbelag geht der ursprünglich farblose Dampf in gelblichen Rauch über, aus dem sich das Arsen als ein gelbes Pulver[1] niederschlägt, das sich, wie auch der Nebel, am Licht sehr schnell dunkelbraun färbt. Dieses gelbe Produkt ist nach der heute herrschenden Ansicht identisch mit dem in Kohlendioxydatmosphäre oder im Vakuum usw. erhaltenen gelben Arsen.[2]

In dem aus dem Apparat entweichenden Wasserstoff ist viel Arsen suspendiert,[3] welches mittels Silbernitratpapier, wie auch im Marshschen Rohr oder beim Abkühlen der Flamme mittels Porzellan leicht nachweisbar ist.

Teilweise abweichend ist die Ansicht von Retgers, derzufolge[4] der Rauch und das Pulver hinter dem Arsenspiegel direkt braun gefärbt sein sollen (die gelbe Farbe beider sei nur auf eine unrichtige Beobachtung Bettendorffs zurückzuführen). Beide sollen aus einem festen Hydrür bestehen, welches bei der Sublimation im Kohlendioxydstrom nicht erhalten werden könne. Ebenso soll in Wasserstoffatmosphäre auch das gasige Hydrür, H_3As, gebildet werden, da sich Wasserstoff in der Wärme sehr leicht mit Arsen verbände, was indes von anderer Seite in Abrede gestellt worden ist.[5]

Das gelbe (bzw. braune) Pulver ist bisher noch niemals analysiert worden, weshalb alle Angaben über seine Natur der sicheren Begründung entbehren. Was ferner die verschiedenen Ansichten über die Form angeht, in welcher Arsen neben Wasserstoff das Sublimationsrohr verläfst, so fehlte es auch hier bislang an einer einwandsfreien Untersuchung, denn der Beweis für das Vorliegen suspendierten Arsens ist mittels Filtration durch Baumwolle u. dgl. erbracht. Es ist neuerdings aber bekannt geworden, dafs Arsenwasserstoff hierbei katalytische Zersetzung erfährt.[6]

---

[1] Bettendorff, *Ann.* **144** (1867), 112. — Hittorf, *Pogg. Ann.* **126** (1865), 218.

[2] Schuller, *Wied. Ann.* **18** (1883), 317; *Math. naturw. Ber. Ungarn* **6** (1889), 94. — Mac Leod, *Chem. News* **70** (1894), 134. — Stock und Siebert, *Ber.* **37** (1904), 4572; **38** (1905), 966; vgl. auch Linck, *Ber.* **32** (1899), 892. — H. Erdmann und v. Unruh, *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 437.

[3] Fresenius und v. Babo, *Ann.* **49** (1844), 305.

[4] *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 431; **6** (1894), 318.

[5] Vandevelde, *Bull. Acad. Belg.* [3] **30**, 78; *J. B.* **1895**, 625.

[6] Lockemann, *Zeitschr. angew. Chem.* **18** (1905), 491.

Nach alledem erschien die vorhin skizzierte Oxydationsmethode besonders geeignet, eine sichere Feststellung der Natur der beim Sublimieren von Arsen im Wasserstoffstrom entstehenden Produkte zu ermöglichen.

Das metallisch glänzende Arsen und der Arsenspiegel wurden in der Weise in die ammoniakalische Silberlösung gebracht, dafs ohne Unterbrechung des Wasserstoffstromes das Rohr an den betreffenden Stellen angefeilt wurde. Beim Absprengen fiel der gewünschte Teil dann direkt in die Silberlösung hinein. Wie nicht anders erwartet, erwiesen sich die beiden Produkte als reines Arsen, denn das Atomverhältnis des in Lösung gegangenen Arsens zum ausfallenden Silber betrug in allen Fällen:

1 : 4.99 bis 1 : 5.03.

Dieses relativ primitive Verfahren ist bei dem äufserst labilen und sich (besonders am Licht) sehr schnell dunkler färbenden, sog. gelben Arsen nicht anwendbar, da hier bereits Zersetzung, z. B. Wasserstoffabgabe, möglich wäre, bevor das Pulver mit der Silberlösung in Berührung kommen konnte. Es erwies sich als zweckmäfsig, das Arsen unter Lichtabschlufs direkt in die in einer geeigneten Vorlage befindliche Silberlösung hinein zu sublimieren. Der Wasserstoff, der nach guter Reinigung[1] in einem sehr lebhaften Strome durch den Apparat geschickt wurde, durfte aber nur über die Lösung hinstreichen und nicht durch diese hindurchgehen, da er wegen seiner höheren Temperatur sonst auch ohne Gegenwart von Arsen Silber zur Abscheidung bringen würde.[2] Das Arsen schied sich in reichlicher Menge als gelbes Pulver auf der Flüssigkeit ab und löste sich darin bei gelindem Schütteln sehr

[1] Der Wasserstoff wurde sowohl durch konzentrierte $KMnO_4$-Lösung wie auch durch alkalische Pyrogallollösung geleitet und dann mittels $CaCl_2$ getrocknet. Um ferner einer Verunreinigung durch Schwefel vorzubeugen, wurden sämtliche Verbindungen durch Korke oder Asbest und Wasserglas bewirkt.

[2] Reckleben, Lockemann und Eckardt, *Zeitschr. analyt. Chem.* **46** (1907), 682, beobachteten bei Zimmertemperatur selbst beim mehrstündigen Schütteln oder Durchleiten keine Einwirkung von gut gereinigtem Wasserstoff auf ammoniakalische Silberlösung; diese tritt aber, wenn auch nur in geringem Mafse, bei höherer Temperatur ein, wenn der Wasserstoff durch die Lösung hindurchgeht. Beim blofsen Überleiten ist aber auch dann noch keine Silberabscheidung zu befürchten, wie besondere Versuche dargetan haben. (Vgl. Diss. Strauss, Leipzig 1911).

leicht unter sofortiger Silberabscheidung auf. Die weitere Behandlung geschah in der angedeuteten Weise und führte zu folgenden Daten:

Ag	2.9596 g	1.1827 g	1.7120 g
As	0.4142 g	0.16725 g	0.2393 g
As : Ag	1 : 4.96	1 : 4.91	1 : 4.97.

Das gelbe Pulver erwies sich also als reines Arsen,[1] wodurch auch die Ansicht VANDEVELDES[2] über die Natur des Produktes bestätigt wird.

Zwecks Entscheidung der Frage, ob in dem bei der Sublimation entweichenden, stark nach Knoblauch riechenden Gase Arsenwasserstoff, H_3As, enthalten sei, wurde der Versuch in der Weise wiederholt, dafs der Gasstrom etwas langsamer erst den Apparat und dann eine mittels flüssiger Luft gekühlte Vorlage passierte. Nunmehr gab der entweichende Wasserstoff keine Arsenreaktion mehr. In der Vorlage sammelte sich ein festes Produkt, das sich als gelbes Arsen erwies. Von diesem wurde bei gewöhnlicher Temperatur durch darüber geleiteten Wasserstoff eine ganz geringe Menge wieder mitgerissen, so dafs eine sehr schwache Arsenreaktion erhalten werden konnte. Gröfsere Mengen Arsenwasserstoffgas, von denen RETGERS[3] berichtet, waren nicht festzustellen.

2. Zersetzung von Arsenwasserstoff, H_3As, durch dunkle elektrische Entladung.

Hierzu wurde nach OGIER[4] ein BERTHELOTscher Ozonisator[5] benutzt, der für den vorliegenden Zweck besonders eingerichtet

[1] Die Angaben von RETGERS (l. c.) über Lösungsmittel für Wasserstoffarsen sind hiernach dahin zu berichtigen, dafs sie sich auf gelbes Arsen beziehen, indem RETGERS dieses als Hydrür angesehen hat. Im übrigen stimmen seine Beobachtungen, da eine Nachprüfung ergab, dafs das gelbe Produkt, d. h. also das gelbe Arsen, in KOH oder Xylol unter Übergang in As_2O_3 löslich ist. Die metallische Modifikation des Arsens wird von den genannten Lösungsmitteln selbst bei längerem Kochen nicht angegriffen, wenn man es mit ihnen bedeckt hält. Das dritte der von RETGERS angegebenen Lösungsmittel, CH_2J_2, war momentan nicht zu beschaffen, weshalb es nicht auf sein Verhalten hin kontrolliert werden konnte.

[2] l. c.

[3] Die Versuche von FRESENIUS und v. BABO, *Ann.* **49** (1844), 305, welche zur Annahme im Gasstrom suspendierten Arsens geführt hatten, scheinen RETGERS nicht bekannt gewesen zu sein.

[4] *Ann. chim. phys.* [5] **20** (1880), 7, 20.

[5] *Ann. chim. phys.* [5] **10** (1877), 165.

war. Die Apparatteile waren nämlich durch einen Glasschliff miteinander verbunden, unterhalb dessen der Gasraum durch eine Einschnürung des inneren Rohres etwas erweitert war, damit die Zersetzung des abgeschiedenen Arsenniederschlages mittels ammoniakalischer Silberlösung direkt im Apparat erfolgen konnte, ohne dafs ein Herauskochen der Reaktionsflüssigkeit zu befürchten war. Aus dem gleichen Grunde war auch das am unteren Ende angesetzte und aufsen aufwärts geführte Gasableitungsrohr in gleicher Höhe zur Kugel erweitert.

Vor Beginn des Versuches wurde die Luft und zum Schlufs desselben der unzersetzt gebliebene Arsenwasserstoff durch reinen, völlig luftfreien Wasserstoff verdrängt. Die Einfüllung der Silberlösung geschah unter solchen Kautelen, dafs Berührung der Arsenabscheidung mit Luft als ausgeschlossen gelten kann.

Die derart erhaltenen Resultate:

AgCl	3.1756 g	1.3174 g	1.3740 g
$MgNH_4AsO_4$	0.7710 g	0.2930 g	0.3125 g
As : Ag	1 : 5.21	1 : 5.69	1 : 5.56

zeigen, dafs die Abscheidung je nach den näheren Bedingungen (Versuchsdauer, Stromstärke usw.) zu 30—80% aus freiem Arsen bestand, während der Rest ein Wasserstoffarsen, H_2As_2, darstellt.

Die von Ogier auf Grund der bei derselben Zersetzung von H_3As eintretenden Volumzunahme aufgestellte Formel HAs_2 ist nach obigen Ergebnissen nicht haltbar, da sie — sorgfältige Vertreibung des H_3As vorausgesetzt, worauf ganz besonders geachtet wurde — niemals mehr Silber erwarten läfst, als dem Atomverhältnis As : Ag = 1 : 5.50 entspricht. Die von Kerl[1] aufgestellte Formel H_2As, die ebenfalls auf Beobachtungen über die bei der dunklen Entladung eintretenden Volumänderungen gegründet ist, mufs natürlich erst recht abgelehnt werden, denn sie würde ein Verhältnis As : Ag = 1 : 7 fordern. Die so verschiedenen Folgerungen aus dem Verlauf ein und desselben Prozesses zeigen deutlich das Irrtümliche der Annahme einheitlichen Reaktionsverlaufes bei der Zersetzung von H_3As mittels dunkler Entladung.

Die bei den angegebenen Analysen erhaltenen schwankenden Werte sind nämlich auch nicht etwa auf eine Ungenauigkeit der Methode zurückzuführen, denn diese arbeitet sehr exakt. Sie sind vielmehr

[1] Muspratts Chemie, 4. Aufl. I, 1888, 1204.

dem ganzen Habitus der Abscheidung entsprechend von vornherein zu erwarten. Bei dem Einfluſs der stillen Entladung bedecken sich nämlich die Wandungen des Apparates mit einem zusammenhängenden, bald heller, bald dunkler braun, bisweilen sogar rötlichbraun aussehenden Beschlage. Auſser diesem bilden sich aber wechselnde Mengen von baumartig verzweigten Kristallen, die infolge ihres Metallglanzes als reines Arsen angesprochen werden müssen. Die erste Voraussetzung für jeden Versuch, aus volumetrischen Beobachtungen die Zusammensetzung der Abscheidung abzuleiten, ist also nicht erfüllt: Einheitlichkeit des entstandenen festen Zersetzungsproduktes.

Es ist noch zu bemerken, daſs das zum Versuch benutzte Arsenwasserstoffgas nicht mittels Schwefelsäure getrocknet werden darf, da das hierbei entstehende Schwefeldioxyd[1] die Reaktion ungünstig beeinflufst und zu arsenreicheren Abscheidungen führt, indem gefunden wurde As : Ag = 1 : 5.1. Als Trockenmittel ist deshalb Calciumchlorid zu benutzen. Ferner konnte auch eine Bestätigung der leichten Oxydierbarkeit des festen Hydrürs erbracht werden; denn als der Apparat einmal einen Augenblick geöffnet wurde, damit man die Farbe der Abscheidung besser beurteilen konnte, ergab sich bei der Analyse nur noch das Atomverhältnis As : Ag = 1 : 4.98.

3. Zersetzung von Arsennatrium durch Wasser.

Nach Janowsky[2] wird ein sehr reines Wasserstoffarsen erhalten, wenn man Na_3As oder K_3As mittels Wasser zersetzt. Andere Arsenlegierungen geben zwar mit Wasser oder verdünnten Säuren ebenfalls das feste Hydrür; dieses ist dann aber durch viel freies Arsen und meist auch andere Beimischungen verunreinigt.[3]

Es wurde deshalb nach Janowsky Natrium (vom Kalium wurde abgesehen) in einer Arsenwasserstoffgasatmosphäre erhitzt[4] und dann mit Hilfe von Wasserstoff langsam Wasser in den Apparat hinein-

---

[1] Soubeiran, *Ann. chim. phys.* **43** (1830), 415. — Adie, *Proc. Chem. Soc.* **15** (1899), 133. — Reckleben und Lockemann, *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 120; hingegen Lyttkens, ebend. **22** (1883), 147 und Lenz, ebend. (1883), 148.

[2] *Ber.* **6** (1873), 220.

[3] Vgl. Wiederhold, *Pogg. Ann.* **118** (1863), 615; *J. B.* **1863**, 231. — Soubeiran, *Pogg. Ann.* **19** (1830), 191. — Engel, *Compt. rend.* **77** (1873), 1547.

[4] Die Methode von Saunders, *Chem. News* **79** (1899), 66, war für den vorliegenden Zweck nicht brauchbar, da sie As_2O_3 als Ausgangsmaterial benutzt.

destilliert[1] unter gleichzeitiger Vertreibung des vorhandenen und entstehenden Arsenwasserstoffs. Da durch die hierbei gebildete Natronlauge aus der ammoniakalischen Silberlösung stets Silberoxyd mit ausfiel, wurde eine neutrale Silbernitratlösung zur Oxydation des Niederschlages benutzt, die eine dem umgesetzten Natrium äquivalente Menge Ammmoniumnitrat enthielt. Weil es schwierig ist, die letzten Spuren des Natriums mit dem Arsenwasserstoff umzusetzen,[2] so war auch das resultierende Wasserstoffarsen meist mit mehr oder weniger metallischem Arsen vermengt.[3] Die bei den verschiedenen Analysen erhaltenen Werte sind die folgenden:

AgCl	1.9725 g	2.5785 g	0.8864 g	0.5182 g	0.9572 g	3.5459 g
$MgNH_4AsO_4$	0.4196 g	0.5724 g	0.1871 g	0.1250 g	0.2323 g	0.7815 g
As : Ag	1 : 5.95	1 : 5.70	1 : 6.00	1 : 5.24	1 : 5.21	1 : 5.74

Die Angaben von Janowsky sind also durchaus zu bestätigen.

4. Untersuchung der bei der Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Alkalien entstehenden Produkte.

Verschiedene Autoren geben an, Alkalien seien bei gewöhnlicher Temperatur gegen Arsenwasserstoffgas indifferent.[4] Kühn und Säger[5] vermochten indes das Gegenteil zu beweisen und sahen sich daraufhin zur Warnung vor dem Trocknen des Gases mittels festen Ätzkalis veranlafst. Aber auch wässerige Lösungen der Alkalien absorbieren H_3As unter Abscheidung brauner Flocken von anscheinend metallischem Arsen, die ihre Entstehung nach Reckleben und Lockemann wahrscheinlich dem in die Lauge hineindiffundierenden Luftsauerstoff verdanken.[6]

Genauere Untersuchungen über die Art dieser Einwirkungen lagen indes nicht vor. Es war also zu prüfen, ob eine Untersuchung

---

[1] Zu schnelles Hinzufügen von Wasser mufs vermieden werden, einerseits wegen etwaiger Explosionsgefahr, andererseits auch aus dem Grunde, weil infolge zu hoher Reaktionswärme die Entstehung von H_2As_2 in Frage gestellt würde. (Vgl. hierüber weiter unten).

[2] Lebeau, *Compt. rend.* **130** (1900), 502, gelang das überhaupt niemals.

[3] Hierauf hat schon Janowsky selbst (l. c.) hingewiesen.

[4] Simon, *Pogg. Ann.* **42** (1836), 564. — Soubeiran, *Ann. chim. phys.* [2] **43** (1830), 415; *Pogg. Ann.* **19** (1830), 200. — Dragendorff, *Russ. Zeitschr.* **5** (1886), 159; *J. B.* **1886**, 215. Dafs erhitztes Ätzalkali einwirkt, zeigte Soubeiran, *Pogg. Ann.* **19** (1830), 194.

[5] *Ber.* **23** (1890), 1798.

[6] *Zeitschr. analyt. Chem.* **47** (1908), 124.

der gebildeten Arsenabscheidungen Aufklärung der sich abspielenden Prozesse bringen würde. Insbesondere war zu entscheiden, ob die Zersetzung nur unter der Mitwirkung von Luftsauerstoff erfolgte, oder auch durch das Ätzkali allein veranlafst würde.

Anfangs wurde mit Lösungen operiert, durch welche Arsenwasserstoffgas geleitet wurde, indes ohne besonderen Erfolg, indem die Mengen der erhaltenen Abscheidungen so geringe waren, dafs die Mitwirkung der schliefslich nicht vermeidbaren Spuren von Sauerstoff bei der Reaktion nicht als ausgeschlossen gelten konnte. Da zudem selbst ganz konzentrierte Laugen kein besseres Ergebnis lieferten und eine zu lange Versuchsdauer aus verschiedenen durchsichtigen Gründen nicht angängig erschien, so wurden die Versuche mit Lösungen schliefslich abgebrochen.

Erfolgreicher verlief die Untersuchung der Einwirkung von Arsenwasserstoffgas auf festes Alkali.[1] Leitete man z. B. gut[2] getrockneten H_3As über festes Ätzkali, so bedeckte sich dieses allmählich mit einer bräunlichen Schicht. Beim vorsichtigen Zersetzen mittels Eiswasser oder gekühlter Kochsalzlösung wurde Arsenwasserstoffgas entwickelt, während schwarzbraune Flocken hinterblieben. Trotz ihrer immer noch sehr geringen Menge wurden sie der Analyse unterworfen und lieferten hierbei für das Atomverhältnis As : Ag die Werte 1 : 5.24; 1 : 5.68 und 1 : 5.45. Die Verwendung von Ätznatron zeitigte ein analoges Ergebnis. Bei der Analyse des hierbei schliefslich resultierenden schwarzen Produktes, dessen Menge ebenfalls nur gering war, wurden diese Verhältniszahlen erhalten: 1 : 5.40 und 1 : 5.65.

Es hinterblieb demnach ein Gemisch von Arsen und Wasserstoffarsen, H_2As_2. Die Entstehung beider Produkte ist leicht verständlich. Zuerst bildet sich Arsenalkalimetall:

$$H_3As + 3\begin{cases} KOH \\ NaOH \end{cases} = \begin{cases} K_3As \\ Na_3As \end{cases} + 3H_2O.^{3}$$

Das hierbei frei werdende Wasser wird z. T. durch das Alkali gebunden, z. T. wirkt es zersetzend auf das Arsenalkalimetall ein, wobei H_3As und H_2As_2 entstehen, letzteres im Sinne des Schema

---

[1] Diese Versuche sind von A. Güttich ausgeführt. (Vgl. dessen Dissertation, Leipzig 1909).

[2] Die Trocknung geschah mittels $CaCl_2$ und P_2O_5.

[3] Diese Reaktion ist umkehrbar. (Vgl. Janowsky, *Ber.* **6** (1873), 220. — Saunders, *Chem. News* **79** (1899), 66.

$$2\left.\begin{matrix}K_3As\\Na_3As\end{matrix}\right\}+6H_2O=H_3As_2+6\left\{\begin{matrix}KOH\\NaOH\end{matrix}\right.+2H_2.$$

Der Überzug auf dem Ätzalkali dürfte demnach ein Gemisch von Arsenalkalimetall und festem Hydrür darstellen. Bei der nunmehr erfolgenden Zugabe von Wasser findet weitere Bildung von H_2As_2 neben H_3As statt. Die gleichzeitig einsetzende beträchtliche Erwärmung, welche mit der Einwirkung des Wassers auf das Ätzalkali verbunden ist, veranlafst aber eine partielle Zersetzung der in statu nascendi befindlichen Hydrüre, so dafs als Endprodukt ein Gemisch von H_2As_2 und As resultieren wird, wie auch die Analyse gezeigt hat.[1] Eine Mitwirkung von Sauerstoff erscheint also unnötig.

Bei den eben geschilderten Versuchen mufste eine sehr grofse Menge von H_3As angewandt werden, da trotz Hintereinanderschaltung mehrerer mit Ätzalkali gefüllter Rohre nur ein geringer Teil des Gases zersetzt wurde und deshalb die schliefslich zur Analyse gelangenden Mengen der Abscheidung sehr klein waren. Um daher sowohl das Alkali wie den Arsenwasserstoff, gegenseitige Einwirkung im Zustand der Ruhe nur gering ist, besser auszunutzen, wurde das Gas mit Hilfe eines geeigneten Apparates[2] gezwungen, das Ätzalkali immer wieder zu passieren. Die Einrichtung der benutzten Vorrichtung war nach mehrfachen Änderungen schliefslich diese: Die Schenkel von zwei gröfseren Gas pipetten waren rechtwinklig umgebogen; zwischen die oberen Schenkel wurde eine Waschflasche mit dem Ätzalkali geschaltet, zwischen die

[1] Bei der Zersetzung des Arsenalkalimetalls werden sich also gleichzeitig folgende drei Vorgänge abspielen:

1. $K_3As + 3H_2O = H_3As + 3KOH.$
2. $2K_3As + 6H_2O = H_2As_2 + 6KOH + 2H_2.$
3. $2K_3As + 6H_2O = 2As + 6KOH + 3H_2$ bzw.
   a) $2H_3As = As_2 + 3H_2.$
   b) $H_2As_2 = As_2 + H_2.$

Je nach den äufseren Bedingungen und der herrschenden Reaktionstemperatur wird dabei der eine oder andere Prozefs in den Hintergrund treten. So herrscht Reaktion 1 neben 2 bei niederen Temperaturen vor, während Temperatursteigerung — selbst lokale (z. B. bei Anwesenheit von Na (s. o.) oder Ätzalkali) die Reaktionen 2 und 3 begünstigt. Ob der angenommene Zerfall des H_3As (Zersetzungstemp. 230° nach Brunn, *Ber.* **22** (1889), 3205) ein rein chemischer oder auch z. T. katalytischer ist, sei dahingestellt.

[2] Das Prinzip des benutzten Apparates stammt von G. Lockemann, *Zeitschr. angew. Chem.* **18** (1905), 451. Die oben beschriebenen Versuche sind ebenfalls von A. Güttich ausgeführt und in dessen Dissertation, Leipzig 1909, beschrieben (vgl. auch Eckardt, Diss. Leipzig 1907).

unteren ein T-Rohr mit einem Niveaugefäfs. Wenn nun die eine Pipette mit Gas, die andere mit konzentrierter Kochsalzlösung gefüllt war, so wurde beim Hin- und Herbewegen des Apparates — was mittels einer motorisch betriebenen Wippe im geeigneten Tempo erfolgte — die Sperrflüssigkeit aus der einen Pipette in die andere geleitet und derart das Gas gezwungen, durch die Flasche mit dem Ätzalkali dauernd hin- und herzugehen. Sämtliche Verschlüsse wurden als Wasserverschlüsse ausgebildet, aufserdem während des Versuchs der Zugang zum Niveaugefäfs gesperrt.[1] Eindringen von Luft oder Herausdiffundieren von Gas war derart ausgeschlossen; lediglich die Sperrflüssigkeit selbst konnte sich mit dem Gase sättigen. Trat also Reaktion ein, so war Anteilnahme von Sauerstoff ziemlich sicher ausgeschlossen.

Das Niveaurohr diente dazu, die Volumänderungen des Gases zu verfolgen. Zu diesem Zwecke wurde die Sperrflüssigkeit in der einen Pipette auf die obere, in der anderen auf die untere Marke eingestellt und dann mit Hilfe des Niveaurohres der hierzu erforderliche Druck ermittelt.

Diese Ausbildung der Apparatur erwies sich aus dem Grunde als notwendig, weil sich bald herausstellte, dafs trotz der angegebenen Versuchsanordnung die Ausbeuten sehr gering blieben. Wollte man deshalb über die Natur der in der Kälte entstehenden Abscheidung noch Näheres erfahren, so mufste man sich schon zu einer volumetrischen Methode entschliefsen, deren Ergebnisse hier wenigstens insofern sicher gestellt waren, als sie lediglich zur Ergänzung bereits ausgeführter gewichtsanalytischer Bestimmungen dienen sollten.

Um den Verlauf der Umsetzung zwischen Ätzalkali und Arsenwasserstoffgas zu illustrieren, seien zwei Versuchsreihen angeführt, von denen jede 8 Tage in Anspruch nahm.

Zur Anwendung kamen:

I. 38.69 ccm H_3As + 206.92 ccm H_2 (0^0, 760 mm) sowie Ätzkali in $^1/_2$ cm langen Stücken.

II. 37.47 ccm H_3As + 223.95 ccm H_2 (0^0, 760 mm) sowie Ätznatron in $^1/_2$ cm langen Stücken.

[1] Wenn diese Vorsichtsmafsregel aufser acht gelassen wurde, war das allmähliche Entweichen von H_3As durch die Sperrflüssigkeit hindurch zu konstatieren. (Silbernitratpapier wurde geschwärzt, aufserdem war das Gas durch den Geruch wahrnehmbar). Umgekehrt diffundierte ferner Luft in den Apparat hinein (vgl. Eckardt, Diss. Leipzig 1907).

Zeit Bewegung = B Ruhe = R	I Einzel-abnahme	I Gesamt-abnahme	II Einzel-abnahme	II Gesamt-abnahme
Nach 6^h B	1.90 ccm	1.90 ccm	1.51 ccm	1.51 ccm
„ 14^h R	0.85	2.75	0.77	2.28
„ 10^h B	2.20	4.95	1.80	4.08
„ 14^h R	0.67	5.62	0.42	4.50
„ 10^h B	1.28	6.90	1.36	5.86
„ 14^h R	0.17	7.07	0.44	6.30
„ 10^h B	1.20	8.27	1.11	7.41
„ 14^h R	0.42	8.69	0.49	7.90
„ 10^h B	0.49	9.18	0.82	8.72
„ 38^h R	0.29	9.47	0.54	9.26
„ 10^h B	0.34	9.81	0.70	9.96
„ 14^h R	0.08	9.89	0.15	10.11

Das Restgas enthielt an H_3As im

Fall I	Fall II
25.95 ccm	24.88 ccm

In den Sperrflüssigkeiten fanden sich von H_3As:[1]

7.27 ccm	7.44 ccm

Durch das Ätzalkali waren ferner vom H_3As zersetzt:[1]

5.13 ccm	4.91 ccm

Der Beschlag auf dem Ätzalkali hatte braunschwarze Farbe und entwickelte auf Zusatz von Wasser kaum nachweisbare Spuren von H_3As. Hieraus läfst sich ableiten, dafs zuvor gebildetes Arsenalkalimetall unter dem Einflufs der aus der Sperrflüssigkeit stammenden Wasserdämpfe so gut wie vollständig wieder zersetzt ist. Da die Umstände hierbei kaum irgendwelche besondere Temperatursteigerung zulassen dürften, so war Vorliegen von fast reinem Wasserstoffarsen wahrscheinlich. Diese Vermutung läfst sich auch durch das Ergebnis der oben angeführten Versuchsreihen unterstützen.

Da ein Leerversuch mit 35.78 ccm H_3As und 285.08 ccm H_2 (0°, 760 mm) eine infolge Sättigung der Sperrflüssigkeit bedingte Volumenabnahme von 3.05 ccm H_2 (neben 7.55 ccm H_3As) ergeben hatte, so berechnet sich die auf Grund von Wasserstoffentwickelung während

[1] Das Arsen wurde nach Rohmer, *Ber.* **34** (1901), 33 bestimmt.

der Versuche I und II eingetretene Volumzunahme zu 5.56 bzw. 5.29 ccm.

	I	II
H_3As zersetzt	5.13 ccm	4.91 ccm
H_3As absorbiert	7.27 „	7.44 „
H_2 absorbiert	3.05 „	3.05 „
Berechnete Abnahme	15.45 ccm	15.40 ccm
Beobachtete Abnahme	9.89 „	10.11 „
Also Zugang	5.56 ccm	5.29 ccm

Bei rein katalytischem Zerfall des zersetzten H_3As durch das Alkali ($2H_3As = As_2 + 3H_2$) mufsten die Zugänge betragen 7.69 bzw. 7.37 ccm H_2. Bei Umsetzung von Arsenalkalimetall mittels Wasser hingegen nach

$$2\begin{cases} K_3As \\ Na_3As \end{cases} + 6H_2O = As_2H_2 + 6\begin{cases} KOH \\ NaOH \end{cases} + 2H_2 \quad 5.13 \text{ bzw. } 4.91 \text{ ccm } H_2.$$

Diese letzteren Mengen stimmen aber mit den direkt gefundenen innerhalb der Versuchsfehler befriedigend überein.

Übrigens zersetzen nicht nur Ätzkali und Ätznatron Arsenwasserstoffgas, sondern auch andere Stoffe, z. B. Chlorcalcium (gekörnt, kristallisiert und verwittert), Ätzkalk und Natronkalk.[1] Bei diesen scheint es sich aber, mit Ausnahme des Natronkalks, um katalytische Erscheinungen zu handeln. Allerdings ist das volumetrische Verfahren nicht zur definitiven Entscheidung brauchbar, da die Mengen der gebildeten Abscheidungen sehr geringe sind. Aus diesem Grunde sind auch die entstehenden Arsenniederschläge der Untersuchung nach dem Oxydationsverfahren nicht gut zugänglich.

Um nunmehr direkte Analyse gröfserer Mengen der mit Ätzalkali erhältlichen Abscheidungen zu ermöglichen, wurde die Einwirkung von H_3As auf Alkali bei höherer Temperatur untersucht und zwar bei 150—200°, also unterhalb des Zersetzungspunktes des Arsenwasserstoffgases (230°).[2] Benutzt wurde Ätzkali, welches unter diesen Bedingungen leicht reagierte. Das entstehende Produkt hatte oft eine fast zinnoberrote Farbe, welche sich auch beim vorsichtigen

[1] Auch mit P_2O_5 sind Versuche angestellt worden, welche anfangs zur Annahme stark zersetzenden Einflusses führten. Später zeigte sich aber, dafs die beobachteten Erscheinungen durch den als Verteilungsmittel benutzten Bimstein veranlafst waren, der in seinen Poren Luft enthält. Bei Ersatz derselben durch Glasperlen blieben die Abscheidungen fast vollständig fort.

[2] Braun, *Ber.* 22 (1889), 3205.

Hinzugeben von Wasser nur wenig veränderte. Es liegt daher die Vermutung nahe, dafs von vornherein Wasserstoffarsen entstanden ist, welches vielleicht u. U. eine hellere Farbe hat als bislang angenommen ist.[1]

Die Analyse der bei der Umsetzung mittels Wasser hinterbleibenden Produkte ergab Vorliegen eines Gemenges von Arsen und Wasserstoffarsen:[2]

AgCl	0.9400 g	1.7914 g	1.7466 g
$MgNH_4AsO_4$	0.2196 g	0.4059 g	0.4168 g
As : Ag	1 : 5.42 g	1 : 5.58 g	1 : 5.30 g

Sämtliche bis jetzt angegebenen Versuche waren mit nitritfreiem Alkali angestellt, beweisen also die Hinfälligkeit einer von BOZENHARDT[3] ausgesprochenen Vermutung, derzufolge die Abscheidung von Arsen bzw. Wasserstoffarsen nur auf einen Nitritgehalt des Alkalis zurückzuführen sei. Der Einflufs etwa vorhandenen Nitrits ist allerdings unverkennbar, indem es die Entstehung arsenreicher Abscheidungen begünstigt.

Benutztes Alkali:	KOH pulv. (KAHLBAUM) (in 100 g 0.0298 g KNO_2)		KOH alkoh. dep. (KAHLBAUM) (in 100 g 0.0412 g KNO_2)
AgCl	1,3055 g	2.1901 g	2.1201 g
$MgNH_4AsO_4$	0.3302 g	—	0.5186 g
$Mg_2As_2O_7$	—	0.4450 g	—
As : Ag	1 : 5.0	1 : 5.33	1 : 5.17

5. Untersuchung einiger bei unvollständiger Oxydation von Arsenwasserstoff entstehender Niederschläge.

Die aus Sauerstoff enthaltenden Gemischen von Wasserstoff und Arsenwasserstoffgas sich allmählich abscheidenden braunen Beschläge

---

[1] Nach JANOWSKY ist Wasserstoffarsen braun. Auch andere Autoren geben diese Farbe an (DAVY, GAY-LUSSAC, THÉNARD, RETGERS usw.) OGIER bezeichnet es als schwarz, doch dürften dessen Produkte stark mit der schwarzen, metallischen Form des Arsens vermischt gewesen sein.

[2] Nach SOUBEIRAN (l. c.) soll Bildung von $KAsO_2$ und K_3AsO_4 beim Erhitzen von KOH im H_3As-Strom eintreten. Dies dürfte aber kaum richtig sein, weil sonst die für As : Ag gefundenen Zahlen erheblich niedriger hätten sein müssen, indem für As_2O_3 ja nur das Verhältnis As : Ag = 1 : 2 besteht. Falls die Beobachtung SOUBEIRANS überhaupt zutrifft, wird wohl nicht genügend ausgeschalteter Sauerstoff die Veranlassung zur Arsenit- bzw. Arseniatbildung gegeben haben.

[3] *Apoth.-Ztg.* **21** (1906), 580.

bestehen aus Gemengen von Arsen und Wasserstoffarsen. Ersteres wird stets in vorwiegender Menge gebildet, selbst dann, wenn im Gasgemisch nur wenig Sauerstoff vorhanden war. Die bei Untersuchung solcher Abscheidungen, wie sie in den Gasometern entstehen, erhaltenen Zahlenwerte sind As : Ag = 1 : 5.10 und 1 : 5.30. Ähnliche Feststellungen liefsen sich für die infolge partieller Oxydation entstandenen Niederschläge machen, die in den zum Waschen von H_3As benutzten Waschflaschen mit destilliertem Wasser gebildet werden.[1]

Eine andere, infolge unvollständiger Oxydation entstandene Arsenabscheidung ist bekanntlich die, welche man beim Abkühlen einer Arsenwasserstoffflamme erhält. Nach Retgers[2] soll der gebildete Fleck Wasserstoffarsen sein, nach Vandevelde[3] hingegen nur eine besondere Modifikation des Arsens. Da die Abkühlung der Arsenwasserstoffflamme stets bei Gegenwart von Luft ausgeführt wird, ist die Bildung des leicht oxydablen festen Hydrürs hierbei freilich an sich sehr wenig wahrscheinlich. Wohl aber war zu untersuchen, ob nicht vielleicht bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoff ein festes Wasserstoffarsen entstehe. Daher wurde in einer Wasserstoffatmosphäre eine Arsenwasserstoffflamme erzeugt und die durch deren Abkühlung entstehende Abscheidung analysiert. Zu diesem Zweck wurde in einem umgestülpten Rundkolben von ca. 1 l Inhalt, durch den ein lebhafter Wasserstoffstrom hindurchging, vermittels einer Druckpumpe langsam hineingepreſste Luft zur Entzündung gebracht und dann dem Wasserstoff Arsenwasserstoff beigemischt. Gleichzeitig wurde der Kolben durch Überrieseln mit Wasser gekühlt.[4] Die Wandungen waren bald mit einem mattgrauen undurchsichtigen Niederschlag bedeckt, während sich direkt über der Flamme ein braunschwarzer Fleck bildete. Nachdem dann durch Unterbrechung der Luftzufuhr die innere Flamme zum Verlöschen gebracht war, wurde der noch vorhandene Arsenwasserstoff sorgfältig durch Wasserstoff verdrängt und

---

[1] Vgl. Soubeiran, *Ann. chim. phys.* [2] **43** (1830), 407. — Wiederhold, *Pogg. Ann.* **118** (1863), 615. — Janowsky, *Ber.* **6** (1873), 220. — Brunn, *Ber.* **22** (1889), 3205.

[2] *Z. anorg. Chem.* **4** (1893), 429. 439.

[3] *Bull. Acad. Belg.* [3] **30** (1895), 78.

[4] Etwa unverbrannt entweichendes Gas hat sehr intensiven Knoblauchgeruch, der jedenfalls dem bei Berührung mit der Luft entstehenden Suboxyd zuzuschreiben ist. Die oft unzutreffende Angabe (vgl. z. B. den Bericht über eine Vergiftung mit „Sielgas“ von W. Göhlich, *Chem.-Ztg.* **1911**, 129, dafs Arsenwasserstoffgas knoblauchartig riecht, entspricht nicht den Tatsachen.

dann die Untersuchung in der früher angegebenen Weise beendet. Gefunden wurden diese Werte:

AgCl	0.2037 g	0.3725 g	0.5801 g	1.1138 g
$MgNH_4AsO_4$	0.0514 g	—	—	0.2829 g
$Mg_2As_2O_7$	—	0.0817 g	0.1287 g	—
As : Ag	1 : 5.01	1 : 4.94	1 : 4.88	1 : 4.98

Obwohl bei der gewählten Versuchsanordnung leichter ein festes Hydrür abgeschieden werden konnte als in Gegenwart überschüssiger Luft, so liefs sich also trotzdem im Niederschlag keine Spur von Wasserstoff nachweisen.

Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit ist folgendes anzusehen:

1. Die oft vorhandene Schwierigkeit des Wasserstoffnachweises in leicht zersetzlichen und oxydablen Stoffen kann bei vielen Arsenniederschlägen durch Benutzung einer Oxydationsmethode überwunden werden.

2. Wasserstoffarsen läfst sich, wie andere Arsenverbindungen auch, durch ammoniakalische Silbernitratlösung quantitativ zu Arsensäure oxydieren.

3. Wasserstoffarsen existiert nur in einer Form, welcher die Zusammensetzung H_2As_2 bzw. HAs zukommt.

4. Das feste Arsenhydrür entsteht bei der Einwirkung der dunklen Entladung auf Arsenwasserstoffgas, bei der Zersetzung von Arsenalkalimetallen mittels Wasser, sowie bei der unvollständigen Oxydation von Arsenwasserstoff durch Sauerstoff bzw. Luft in der Kälte.

5. Das feste Arsenhydrür findet sich hingegen nicht unter den Produkten der Sublimation von Arsen im Wasserstoffstrom (ebensowenig entsteht hierbei auch H_3As) und insbesondere auch nicht im durch Abkühlung der Arsenwasserstoffflamme erhältlichen Arsenfleck.

6. Die von Retgers für festes Wasserstoffarsen angegebenen Lösungsmittel gelten nicht für dieses Produkt, sondern für gelbes Arsen.

Leipzig, Laboratorium für angew. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1911.

Versuche zum Nachweis eines festen Wasserstoffantimons.

Von

Hans Reckleben und Johannes Scheiber.

(Mitteilung aus dem Institut von E. Beckmann, Labor. für angew. Chemie der Universität Leipzig.)

Die weitgehende Analogie im Verhalten des Arsens und Antimons läfst für letzteres aufser der gewöhnlichen gasigen Verbindung mit Wasserstoff, H_3Sb, noch das Bestehen eines festen Hydrürs erwarten. Versuche zum Nachweis eines solchen Produktes liegen denn auch von verschiedenen Seiten vor. So sprechen sowohl R. L. Ruhland[1] als auch R. F. Marchand[2] von der Bildung eines Wasserstoffantimons bei der elektrischen Zerstäubung einer Antimonkathode in Wasser bzw. Ammoniumchloridlösung. Eine experimentelle Begründung ihrer Ansicht erbrachten sie indes nicht. Später hat dann E. Wiederhold[3] festes Antimonhydrür darzustellen versucht, indem er Antimon-Zinklegierungen (1 Teil Antimon, 5 Teile Zink) mittels Salz- oder Schwefelsäure zerlegte. Er erhielt hierbei einen Rückstand, aus dem er durch Abschlemmen einen leichteren Bestandteil isolieren konnte, der nach dem Waschen mit Weinsäurelösung und Wasser sowie nachfolgendem Trocknen im Wasserbad[4] beim Erhitzen auf 200° Wasserstoff abgab. Diese Wasserstoffmenge war aber sehr gering;[5] zudem sind bezüglich ihrer Herkunft auch genügend Vermutungen möglich, welche den beweisenden Wert des Versuches sehr in Frage stellen.[6] Die einzige exakte Methode zum Nachweis eines festen Antimonhydrürs,

---

[1] *Schweigg. Journ.* **15** (1815), 418; der Herausgeber des Journals bemerkte in einer Fufsnote das Wünschenswerte einer etwas einwandfreieren Wiederholung der beschriebenen Versuche, um alle Zweideutigkeiten zu beseitigen.

[2] *Journ. prakt. Chem.* [1] **34** (1845), 384.

[3] *Pogg. Ann.* **122** (1864), 490.

[4] Es ist sehr fraglich, ob event. bestehendes Wasserstoffantimon eine solche Behandlung überhaupt ohne Zersetzung oder Oxydation vertragen wird

[5] Auf 1 g des Produktes 0.00156 g H_2 = ca. 1.75 ccm.

[6] Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

welche bis jetzt zur Anwendung gelangt ist, hat ein negatives Ergebnis geliefert.[1]

Da bereits festes Wasserstoffarsen im Vergleich zum Arsenwasserstoffgas, H_3As, sehr wenig beständig ist, wird dieser Unterschied auch für die entsprechenden Antimonhydrüre anzunehmen sein. In Anbetracht der gegenüber H_3As erheblich gesteigerten Zersetzlichkeit des H_3Sb ist also für den Existenzbereich eines festen Wasserstoffantimons eine noch weit engere Umgrenzung anzunehmen als beim Wasserstoffarsen.

Soll deshalb ein Nachweis event. existierenden festen Antimonhydrürs Aussicht auf Erfolg haben, so ist dem Rechnung zu tragen. Von vornherein sind namentlich alle Untersuchungsmethoden zu verwerfen, bei denen der Einflufs des Luftsauerstoffs nicht genügend ausgeschaltet werden kann, also solche, welche Filtration, Waschen, Trocknen usw. der Antimonabscheidungen fordern. Einzig Anwendung indirekter Verfahren wird zulässig sein.

Eine indirekte Analyse von Antimonniederschlägen kann auf die Tatsache der Oxydation von Antimon, bzw. Antimonhydrür, H_3Sb, durch Jod gegründet werden.[2] Hierbei findet in Gegenwart genügender Mengen Tartrat (zwecks Lösung gebildeten Antimonoxyds) quantitativ Übergang in die höchste Oxydationsstufe statt, gemäfs folgenden Umsetzungsgleichungen:

$$Sb + 5J + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HJ$$
$$H_3Sb + 8J + 4H_2O = H_3SbO_4 + 8HJ.$$

Bestimmt man neben dem Jod auch das Antimon,[3] dann hat man die für Berechnung der Oxydationsstufe des letzteren notwendigen Daten beisammen. Für reines Antimon gilt dabei das Atomverhältnis $Sb : J = 1 : 5.00$. Ein Gehalt an Sauerstoff bedingt Verkleinerung, Gehalt an gebundenem Wasserstoff Vergröfserung der Jodzahl. Anwendbar ist das Verfahren — wie bereits für die in ähnlicher Weise durchgeführte Untersuchung der Arsenniederschläge beschrieben — nur bei binären Mischungen. Es war also auch hier auf Bildung oxydfreier Antimonfällungen zu achten.

Unter Benutzung des eben skizzierten Modus sind nun einige Reaktionen daraufhin geprüft, ob sie zum Wasserstoffantimon

[1] A. Stock und O. Guttmann, *Ber.* **37** (1904), 890.

[2] H. Reckleben, *Ber.* **42** (1909), 1461. — H. Reckleben und A. Güttich, *Zeitschr. analyt. Chem.* **49** (1910), 78—80.

[3] z. B. nach Th. Paul, *Zeitschr. analyt. Chem.* **31** (1892), 537.

führen oder nicht. Die Verfahren von Ruhland und Marchand mufsten ausscheiden, da sie keine Gewähr für oxydfreie Produkte geben. Auch Wiederholds Methode erschien aus gleichem Grunde nicht zulässig; aufserdem garantiert sie keine von Zink freien Präparate.[1] Wohl aber sind einige der für Darstellung von Wasserstoffarsen als besonders brauchbar erkannten Reaktionen auf das vorliegende Problem übertragen worden.[2] Im Anschlufs daran ist noch das sogenannte explosive Antimon untersucht.

Das Resultat war in allen Fällen ein negatives, indem die entstandenen Abscheidungen niemals nachweisbare Mengen gebundenen Wasserstoffs enthielten. Hiernach ist also der Schlufs berechtigt, dafs die Bildung des festen Antimonhydrürs bei gewöhnlicher Temperatur nicht erfolgt oder zum mindesten von gleichzeitig einsetzendem schnellen Zerfall begleitet ist.

Experimentelles.

(Gemeinsam mit K. Strauss.[3])

1. Zersetzung von Antimonwasserstoff durch dunkle elektrische Entladung.

Über das Verhalten des Antimonwasserstoffs unter dem Einflufs der dunklen Entladung sind anscheinend in der Literatur bisher keine Angaben enthalten. Es wurde daher die gleiche Versuchsanordnung gewählt, welche zwecks Darstellung von Wasserstoffarsen zur Anwendung gelangte. Der sich während des Stromdurchgangs abscheidende fast schwarze Niederschlag hatte eine schöne, kristallinische Struktur. Zum Unterschied von der bei gleicher Gelegenheit entstehenden Arsenabscheidung waren hier die Wandungen zwischen den baum- und blitzartigen Gebilden völlig klar und durchsichtig. Nach Verdrängen des etwa unzersetzt gebliebenen Antimonwasserstoffs durch reinen Wasserstoff wurde unter Vermeidung von Luftzutritt gemessene Jodlösung ($^1/_{10}$-norm.) in den Apparat gebracht. Nach einigen Stunden war bei Zimmertemperatur völlige Lösung eingetreten. Es wurde nun mittels Brechweinsteinlösung entfärbt und nach Zugabe von Bikarbonat und Stärkelösung mit Jod bis

[1] Dies trifft z. B. für Arsen-Zinklegierungen zu. Vgl. Janowsky, *Ber.* 6 (1873), 220.

[2] Vgl. die vorstehende Abhandlung über festes Wasserstoffarsen.

[3] Inaug.-Dissert., Leipzig 1910.

zur Blaufärbung versetzt. Die Bestimmung des Antimons erfolgte in Form von Sulfür, Sb_2S_3. Nachdem die für Antimon, bzw. für Jod ermittelten Werte eine der zugefügten Menge Brechweinstein entsprechende Korrektur erfahren hatten, resultierten folgende Zahlen:

Sb	0.04047 g	0.02310 g	0.18386 g
J	0.21065 g	0.11992 g	0.95188 g
Sb : J	1 : 4.93	1 : 4.92	1 : 4.90

Die Abscheidung bestand somit aus reinem Antimonmetall ohne beigemischtes Wasserstoffantimon.

2. Zersetzung von Antimonalkalimetallen.

Antimonnatrium wurde durch Überleiten von Antimonwasserstoff, H_3Sb, über erhitztes Natriummetall dargestellt und dann in analoger Weise, wie für Arsennatrium beschrieben ist, mittels Wasserdämpfen bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt. Nach völliger Verdrängung des gebildeten Antimonwasserstoffs durch reinen Wasserstoff wurde Weinsäure und überschüssige Jodlösung zugegeben und nach Oxydation des Antimons der Überschufs zurückgemessen. Die Antimonbestimmung und die Korrektur der erhaltenen Werte geschahen wie angedeutet. Derart wurden folgende Zahlen gefunden:

Sb	0.02391 g	0.05726 g	0.04258 g	0.04951 g
J	0.12373 g	0.30266 g	0.22461 g	0.25849 g
Sb : J	1 : 4.90	1 : 5.01	1 : 5.00	1 : 4.95

Also auch bei dieser Reaktion war nur metallisches Antimon entstanden.

Ein gleiches Resultat[1] wurde erhalten, wenn Antimonwasserstoff auf erhitztes Ätzkali (nitritfrei, Versuche 1 und 2) oder bei gewöhnlicher Temperatur auf konzentrierte Kalilauge einwirkte (Versuche 3 und 4):

Versuch	1	2	3	4
Sb	0.04028 g	0.02041 g	0.06478 g	0.02995 g
J	0.20976 g	0.10698 g	0.33666 g	0.15862 g
Sb : J	1 : 4.93	1 : 4.97	1 : 4.92	1 : 5.02

Ebenso schied sich, wenn auch etwas langsamer, beim Durchleiten von Antimonwasserstoff durch verdünnte Lauge sofort

[1] In Übereinstimmung mit H. Reckleben und A. Güttich, *Zeitschr. analyt. Chem.* **49** (1910), 80. Vgl. auch Dragendorff, ebend. **5** (1866), 200.

schwarzes, z. T. metallisch glänzendes Antimon ab, ohne dafs vorher die von Jones[1] und Bartels[2] angegebenen Färbungen beobachtet werden konnten.

3. Analyse des explosiven Antimons.

Nach Cohen und seinen Mitarbeitern Ringer, Collins und Strengers[3] ist das explosive Antimon als feste Lösung von Antimonchlorid in einer metastabilen Modifikation des Antimons aufzufassen.[4] Aufser Antimonchlorid enthält das Produkt in Form mechanischer Einschüsse noch geringe Mengen Chlorwasserstoff und Wasser.[5] Bereits Böttger[6] und später Pfeifer[7] versuchten vergeblich, ein festes Antimonhydrür im explosiven Antimon aufzufinden; auch die von Cohen veranlafsten Analysen sprechen nicht für Anwesenheit eines solchen Produktes. Trotzdem erschien es angebracht, mittels der Oxydation durch Jod, die sich in den vorstehend beschriebenen Fällen als brauchbar gezeigt hatte, eine Kontrolle der bisherigen Ansichten vorzunehmen, um so mehr, als die angewandten Verfahren nicht in der Lage waren, geringe Mengen gebundenen Wasserstoffs mit Sicherheit nachzuweisen. Ob solcher Wasserstoff nun an Antimon oder an Chlor gebunden sein würde, konnte allerdings mit Hilfe der Oxydationsmethode ebenso wenig wie nach anderen bisher angewandten Untersuchungsmethoden nicht entschieden werden, da in beiden Fällen ein gleicher Jodverbrauch zu erwarten ist. Hätten sich aber gröfsere Mengen nachweisen lassen, dann hätte man mit Rücksicht auf die Ergebnisse der früheren Analysen immerhin einen Anhalt bezüglich der näheren Fixierung des Wasserstoffs gehabt.

Bei der Darstellung des explosiven Antimons wurden im all-

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* **29** (1876), 641; vgl. hingegen Brunn, *Ber.* **22** (1889), 3206. — Stock und Guttmann, *Ber.* **37** (1904), 892.

[2] Inaug.-Diss., Berlin 1889.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 22; daselbst auch die ältere Literatur; **50** (1905), 281; **52** (1905), 129. — Jordis, *Z. f. Elektrochem.* **11** (1906), 787, fafst das explosive Antimon als Legierung von Antimon mit einer metallischen Modifikation des Chlors auf.

[4] Das gilt nur für das aus salzsaurer Antimonchloridlösung abgeschiedene Produkt.

[5] Nach Gore, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **148** (1858), 185. 797; **152** (1862), 323, H_2O: Spur; HCl 0.21—0.46 %. — Pfeifer, *Ann.* **209** (1881), 161, fand: H_2O: 0.0—0.8 % als Differenz; HCl: 0.1—0.5 %. — Cohen und Ringer (l. c.) geben an: H_2O: 0.3 %; HCl: 0.03—0.06 %.

[6] *Journ. prakt. Chem.* [1] **73** (1858), 484.

[7] *Ann.* **209** (1881), 161.

gemeinen die Angaben von Cohen und Ringer befolgt. Es gelang ohne Schwierigkeiten, gut explodierende Produkte zu erhalten, selbst wenn man die Temperatur bis auf etwa 20° steigen liefs. Die besten Präparate entstanden indes bei guter Kühlung und Rührung. Vorteilhaft war aufserdem Erhöhung der Stromdichte. Interessant ist die Tatsache, dafs sich an bereits zur Explosion gebrachten Stangen bei Fortsetzung der Elektrolyse wieder explosives Antimon abschied.[1] Bisweilen kam es auch vor, dafs einzelne Stangen nur teilweise explodierten. Als dann aber nach mehrtägem Liegen an der Luft das Antimon von den Platindrähten entfernt werden sollte, fand explosive Umsetzung auch des Restes statt.

Die zur Analyse dienenden Stangen, deren Explosivität nach Aussehen und infolge des Verhaltens von Material der gleichen Darstellung wahrscheinlich war, wurden nach Herausnahme aus dem Elektrolysiergefäfs sofort in einer Weinsäurelösung gewaschen[2] und dann nach schnellem und gutem Abspülen ohne Verzug in gemessene Jodlösung ($^1/_1$-norm.) gebracht. Hierbei wurde eine explosive Umsetzung meist vermieden.[3] Bei Anwesenheit von Seignettesalz lösten sich die Präparate meist bis zum andern Tage; selten bedurfte es hierzu längerer Zeit. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Lösung kamen aliquote Teile zur Analyse.[4]

Bestimmt wurden a) die Menge des verbrauchten Jods, b) die oxydierte Antimonmenge, c) das vorhandene Chlor. Das Jod liefs sich mittels Titration feststellen. Das Antimon wurde in einem besonderen Teile der Versuchsflüssigkeit durch Schwefelwasserstoff abgeschieden und kam als Sb_2S_3 zur Wägung. Zur Ermittelung des Chlorgehaltes wurde in zweierlei Weise verfahren. Man bestimmte nämlich entweder die Gesamtmenge von Chlor und Jod und zog letzteres dann ab, da ja der Jodgehalt der Lösung (Jod und Jodkalium) bekannt war. Oder das Jod wurde nach entsprechender

---

[1] Es ist dies ein Seitenstück zu der von Cohen und Ringer, *Zeitschr. phys. Chem.* **47** (1904), 27—28 mitgeteilten Beobachtung, dafs die Elektrolyse u. U. zu Abscheidungen führt, welche teils aus explosivem, teils aus nicht explosivem Antimon bestehen.

[2] Die kompakte Natur des Analysenmaterials gestattet diese Reinigung, welche bei pulverigen Abscheidungen wegen der Oxydationsgefahr unzuläfsig wäre.

[3] Die Löslichkeit der explodierten und nicht explodierten Präparate zeigte keinerlei ersichtlichen Unterschiede.

[4] Die Methode ist genau genug, um dies zu erlauben.

Verdünnung der Lösung (auf 2—4 l) durch Nitrit und Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und durch Kochen vertrieben.[1] Das zurückbleibende Chlor wurde dann in Form von AgCl abgeschieden und dieses durch Kontrolle der Gewichtskonstanz beim Erhitzen im Chlorstrom auf seine Reinheit geprüft. Da beide Methoden gute Übereinstimmung zeigten, wurde das zweite Verfahren, weil umständlicher, nur in einigen Fällen benutzt.

Bei der Oxydation wird das gesamte Antimon, also auch das ursprünglich event. an Chlor gebundene in Antimonsäure übergeführt. Bei Berechnung des Atomverhältnisses Sb : J mufs man daher die aus dem Chlor berechneten Mengen Antimon sowie Jod abziehen.

Direkt gefunden sind folgende Werte:

J	4.970 g	4.004 g	4.412 g	5.285 g	4.615 g	5.693 g
Sb	1.016 g	0.813 g	0.865 g	1.034 g	0.913 g	1.139 g
Cl	0.081 g	0.056 g	0.036 g	0.048 g	0.047 g	0.046 g

Die korrigierten Zahlen sind diese:

J	4.776 g	3.871 g	4.326 g	5.170 g	4.503 g	5.584 g
Sb	0.924 g	0.750 g	0.824 g	0.980 g	0.860 g	1.088 g
Sb : J	1 : 4.90	1 : 4.89	1 : 4.95	1 : 5.00	1 : 4.96	1 : 4.87

Es ist also auch mittels dieser Untersuchungsmethode nicht möglich gewesen, im explosiven Antimon festes Wasserstoffantimon oder Chlorwasserstoff aufzufinden. Die von Cohen und Ringer konstatierten Spuren des letzteren (0.03—0.06 %) sind zu gering, um andere als innerhalb der unvermeidlichen Versuchsfehler liegende Differenzen zu veranlassen.

Die vorliegende Arbeit hat also den Beweis erbracht, dafs

1. Oxydation mittels Jodlösung zur Analyse von Antimonniederschlägen brauchbar ist;

2. die aus Antimonwasserstoff bei der dunklen elektrischen Entladung sowie bei der Zersetzung mittels Alkalien entstehenden Abscheidungen reines Antimon darstellen;

3. explosives Antimon tatsächlich keinen festen Antimonwasserstoff enthält, Chlorwasserstoff aber höchstens in Spuren.

---

[1] Gooch u. Browning, *Journ. Sc. and Arts* [3] **39** (1890), 188; **40** (1890), 145. — Jannasch, *Z. anorg. Chem.* **1** (1892), 144. 245; Leitf. d. chem. Anal., (1897), S. 282 ff.

Leipzig, Laboratorium für angew. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Februar 1911.

Quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure.[1]

Von

Jos. Hanuš und Arn. Soukup.

(Mitteilung aus dem analyt. Laboratorium der böhm. techn. Hochschule in Prag.)

Da die quantitative Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure nach der von Mawrow und Muthmann[2] modifizierten Gibbs-Chauvenetschen[3] Vorschrift von allen Seiten Beifall gefunden hat und auch in manchen analytischen Lehrbüchern angeführt oder angepriesen (W. Autenrieth, W. v. Miller und H. Killiani, Konninck-Meinecke, Classen, H. Nissenson, H. Nissenson und W. Pohl) wird, haben wir dieselbe auch in unserem Laboratorium eingeführt, sind aber, indem das Kupfer erst nach der Reduktion mittels Methylalkoholdämpfen[4] gewogen wurde, zu Resultaten gekommen, die man nicht mit den nach sonst üblichen Methoden erhaltenen Ergebnissen gut in Einklang bringen konnte. Es wurden jedesmal niedrigere Resultate erhalten, obwohl die vom Kupfer abfiltrierte Flüssigkeit allemal wasserhell und klar erschien. Wurden aber die Filtrate mit NH_3 oder H_2S geprüft, so wurde stets in ihnen das Kupfer nachgewiesen.

In der uns zugänglichen Literatur haben wir keine Erwähnung gefunden, dafs die Bestimmung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure fehlschlagen könnte, obschon Würtz,[5] der zuerst die Reaktion zwischen Kupferlösungen und unterphosphoriger Säure beobachtet hatte, anführt, dafs ein kleiner Teil von Kupfer auch bei gröfserem Überschusse der genannten Säure noch in Lösung bleibt. In der jüngsten Zeit haben zwar auch M. Siewerts und M. Major[6]

---

[1] Vorgelegt am 10./6. 1910 der Česká Akademie věd, Prag.

[2] *Z. anorg. Chem.* **11** (1896), 268.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **7** (1868), 256.

[4] Siehe: Hanuš und Mrkvička, *Chem. Listy pro vědu a prům.* **4** (1910), 304.

[5] *Compt. rend.* **18** (1844), 702; **89** (1879), 1066; **90** (1880), 22.

[6] *Z. anorg. Chem.* **64** (1909), 51 u. 52. — M. Majors Inaugur.-Dissertat.: Zur Kenntnis der phosphorigen und unterphosphorigen Säure, (Weida in Th. 1908).

die Beobachtung gemacht, dafs bei bestimmtem Verhältnisse des Kupfers zu unterphosphoriger Säure, die Filtrate nicht kupferfrei waren, haben sich aber blofs mit der Anmerkung begnügt, dafs die vollständige Fällung erst bei längerem Erhitzen gelingt, wie u. a. aus den analytischen Vorschriften von MAWROW und MUTHMANN hervorgeht.

Es erschien uns also geboten, die genannte Methode einem gründlichen Studium zu unterwerfen; dies auch aus dem Grunde, da wir eventuell die Genauigkeit der Methode durch die Reduktion des ausgeschiedenen Kupfers durch Methylalkoholdämpfe zu erhöhen und den Einfluſs der freien Säure, bzw. der Konzentration der H-Ionen auf die Reaktion zu erfahren beabsichtigten.

Zuerst arbeiteten wir nach der MAWROW-MUTHMANNschen Methode, blofs mit dem Unterschiede, dafs wir die zur Fällung benutzte unterphosphorige Säure in einer etwas gröfseren Menge nahmen, als dem Verhältnisse $Cu : H_3PO_2 = 1.2$ entspricht. Die angewendete käufliche unterphosphorige Säure (von der Fa. Schuchardt, spez. Gew. = 1.274) wurde nach MAWROW[1] mittels Alkohol gereinigt und ihr Titer jodometrisch nach RUPP-FINCK[2] und SIEWERTS[3] bestimmt. Es wurden im Kubikzentimeter 0.06038 g H_3PO_2 (Durchschnitt) gefunden. Die Säure wurde so verdünnt, dafs 10 ccm 0.12 g H_3PO_2 erhielten.

50 ccm der Kupfersulfatlösung (die 0.100 g Cu enthielten, wie die Elektrolyse ergab) wurden einmal mit 20 ccm und zum zweitenmal mit 60 ccm der verdünnten unterphosphorigen Säure gefällt. Das Volum der gesamten Flüssigkeit betrug 150 ccm. Nach der Reduktion durch die Methylalkoholdämpfe wurden folgende Resultate gefunden.

Bei 20 ccm H_3PO_2 wurde gefund. 0.0858 g Cu, statt 0.1000 g Cu; Differenz —14.2 mg.

Bei 60 ccm H_3PO_2 wurde gefund. 0.0870 g Cu, statt 0.1000 g Cu; Differenz —13.0 mg.

In beiden Fällen wurde also bedeutend weniger Kupfer gefunden. Die Filtrate waren klar und farblos, beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs nahmen sie aber graue Färbung an, und nach längerem Stehen schieden sie dunkelbraune bis schwarze Nieder-

[1] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 147.
[2] *Arch. d. Pharm.* **240** (1902), 663.
[3] l. c.

schläge aus. Bei mit verschiedenen Mengen unterphosphoriger Säure (spez. Gew. 1.15) — und zwar 1.5, 2, 3, 4, 5 ccm auf je 0.1 g $CuSO_4 . 5aq$ in 200 ccm Wasser und 10, 20, 25 ccm auf je 0.4 g $CuSO_4 . 5aq$ in 100 ccm Wasser und 4 Minuten langem Kochen — angestellten Versuchen, haben stets die resultierenden wasserhellen Filtrate mit H_2S sowie NH_3 und $Fe(CN)_6''''$ auf Kupfer reagiert.

Diese überraschenden Resultate bewogen uns, dafs wir bei späteren Versuchen nicht nur das durch H_3PO_2 ausgeschiedene, mit heifsem Wasser, Alkohol und Äther gewaschene und bei 100° C getrocknete Kupfer gewogen, sondern es auch nach dem Wiegen noch mit Methylalkoholdämpfen reduziert und wieder gewogen, und schliefslich das im Filtrate gebliebene Kupfer elektrolytisch bestimmt haben. Dies Verfahren wurde gewählt, um zu zeigen, dafs die Resultate, die erhalten werden, wenn man genau nach der Methode von Mawrow-Muthmann arbeitet, nur anscheinend richtig sind.

Es wurden 5 ccm verkäuflicher unterphosphoriger Säure (Schuchardt, spez. Gew. = 1.274), also im Überschufs, angewendet. Das ganze Volumen der Flüssigkeit betrug 150 ccm.

Angewendet Cu g	Gefunden					$O + p$
	Trocknen g	Differenz g	Reduktion O = g	Differenz g	im Filtrate Cu g = p	
0.0300	0.0302	+0.0002	0.0283	−0.0017	0.0019	0.0302
0.0300	0.0305	+0.0005	0.0288	−0.0012	0.0022	0.0310
0.0300	0.0315	+0.0015	0.0291	−0.0009	0.0014	0.0305
0.0300	0.0314	+0.0014	0.0278	−0.0022	0.0020	0.0298
0.0300	0.0312	+0.0012	0.0283	−0.0017	0.0020	0.0303
0.0300	0.0298	−0.0002	0.0256	−0.0044	0.0047	0.0303

Die Summe der beiden Mengen, und zwar des nach der Reduktion gewogenen und des im Filtrate elektrolytisch gefundenen Kupfers, stimmt in den Grenzen der Versuchsfehler mit der Theorie überein. Auch einige, nach der Mawrow-Muthmannschen Methode gefundenen Resultate entsprechen der Theorie. Das nach der Mawrow-Muthmannschen Methode erhaltene Kupfer ist also nicht rein und mufs noch andere Stoffe enthalten, welche sein Gewicht wesentlich erhöhen.

Mit der Voraussetzung, dafs der unquantitative Verlauf der Reaktion vielleicht durch die angewendete unterphosphorige Säure verursacht werden könnte, haben wir uns daher zuerst ganz reine

unterphosphorige Säure nach Rose[1] über Bleisalz bereitet; später aber gereinigte Säure von Merck angewendet. Cl-, so auch NO_3-Ionen waren bei unseren Versuchen abwesend, und auch das Wasser, in welchem wir das Kupfersulfat gelöst haben, wurde einigemal mit $KMnO_4$ und CaO destilliert. Schliefslich sei noch erwähnt, dafs auch das $CuSO_4.5H_2O$, welches wir durch mehrfache Kristallisation gewonnen haben, vollkommen rein war. Aber auch unter solchen Umständen wurde stets mittels Schwefelwasserstoff das Kupfer im Filtrate nachgewiesen. Von unseren zahlreichen Versuchen führen wir als Beispiel folgendes an. In Arbeit wurden 0.0700 Cu genommen. Gefunden durch Trocknen 0.0701 g (+ 0.0001 g), nach der Reduktion durch Methylalkoholdämpfe $0 = 0.0677$ g Cu (− 0.0023 g), elektrolytisch im Filtrate $p = 0.0026$ Cu; $o + p =$ 0.0703 g Cu.

Es sind zwei Umstände, welche uns über Anwesenheit des Kupfers im Filtrate Aufschlufs geben können. Entweder befindet sich das Kupfer im Niederschlage in Form eines festen Hydrosols, welches beim Durchwaschen in das Filtrat übergeht, oder das Kupfer wird durch die sauere Lösung, aus welcher es ausgeschieden wird, wieder gelöst.

Zur ersten Annahme berechtigt uns A. Gutbiers[2] Mitteilung, dafs verdünnte Lösungen der unterphosphorigen Säure in verdünnten Lösungen des Kupfersulfats bei Temperatur von 70—80° C das flüssige Hydrosol des Kupfers bilden, welches im durchfallenden Lichte eine blaugefärbte und klare, im auffallenden eine kupferrotbraune Flüssigkeit vorstellt, und sich leicht zersetzt. Um die Bildung des Hydrosols des Kupfers zu verhindern, oder falls es schon entsteht, dasselbe wieder in Gel-Form überzuführen, haben wir nach Beendigung der Hauptreaktion noch 15, 30, 45 Minuten, 1, 2 und 3 Stunden gekocht. In allen diesen Fällen wurde aber noch im Filtrate Kupfer konstatiert. Das im Filtrate gebliebene Kupfer konnte mittels weiterer Zugabe von unterphosphoriger Säure nicht mehr ausgeschieden werden.

Durch den negativen Ausfall dieser Versuche sind wir genötigt gewesen, den gröfsten Einflufs der saueren Lösung, aus welcher die Ausscheidung des Kupfers erfolgt, zuzuschreiben. Wir haben daher Versuche mit reinem NaH_2PO_2 (Merck) durchgeführt,

[1] Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chem., Bd. 1, Abt. 3, S. 105.

[2] *Z. anorg. Chem.* **32** (1902), 355.

weiter haben wir bei der Ausscheidung mittels unterphosphoriger Säure diese durch Natronlauge soweit als möglich neutralisiert, und schliefslich auch, wie GIBBS und CHAUVENET (l. c.), zur Ausscheidung $Mg(H_2PO_2)_2$ angewendet.

Die Reaktion mit reinem NaH_2PO_2 verläuft nur recht langsam. Nach einem 15 Minuten dauernden Kochen erfuhr die Lösung noch keine Veränderung. Erst nach $^1/_2$ Stunde wurde sie gelb, dann braun und endlich durch längeres Kochen fing das Kupferhydrid an sich auszuscheiden. Man mufste mindestens 1 Stunde kochen, um die Reaktion zu Ende zu bringen. Es wurden Versuche durchgeführt, bei welchen die Lösung (150 ccm) mittels 3 g NaH_2PO_2 gefällt und zuerst 1, dann 2 und endlich 3 Stunden gekocht wurde. Die Resultate waren folgende:

Angewendet Cu g	Gefunden				Das Kochen dauerte
	Trocknen g	Differenz g	Reduktion g	Differenz g	
0.0500	0.0500	±0.0000	0.0448	−0.0052	1 Stde.
0.0500	0.0520	+0.0020	0.0494	−0.0006	2 „
0.0500	0.0511	+0.0011	0.0476	−0.0024	3 „

Alle drei Filtrate waren sauer und kupferhaltig. — Wir machen besonders auf den ersten Versuch aufmerksam, wo man nur 1 Stunde gekocht hat; es wurde nach dem Trocknen die theoretische Menge Kupfer gefunden, obwohl es hingegen nach der Reduktion durch Methylalkoholdämpfe um 5 2 mg Cu weniger abgewogen wurde. In den anderen zwei Fällen stellen sich die Resultate nach MAWROW-MUTHMANNS Methode etwas höher an.

Die Reaktion wird beschleunigt, wenn man zur Lösung eine kleine Menge freier Säure hinzufügt, wie schon GIBBS und CHAUVENET bemerkt haben. So ist zum Beispiel durch 1 ccm n-H_2SO_4 die Reaktion in $^1/_4$ Stunde beendigt. Es genügt auch direkt mit freier unterphosphoriger Säure anzusäuern. Auch in diesen Fällen war Kupfer im Filtrate. Bei dem Versuche, wo man zum Ansäuern 1 ccm n-H_2SO_4 anwendete, wurde beim Volumen von 150 ccm $=0.0500$ g Cu durch 2 g NaH_2PO_2 gefällt und nach dem Trocknen 0.0498 g (−0.0002), nach der Reduktion blofs 0.0475 g Cu (−0.0025 g) gefunden.

Die Versuche mit unterphosphorigsaurem Magnesium $Mg(H_2PO_2)_2$ sind auch ungünstig ausgefallen, obwohl es genau nach GIBBS-

Chauvenets Vorschrift gearbeitet wurde. Schwach angesäuerte Kupfersulfatlösung der von den Autoren vorgeschriebenen Konzentration, also 1.0776 g Cu wurde gefällt und durch das Trocknen 1.1299 g (+0.0525 g) und nach der Reduktion 1.0667 g Cu (−0.0109 g) wiedergefunden; elektrolytisch im Filtrat wurde 0.0082 g Cu konstatiert. Es ging also wieder das Kupfer ins Filtrat über.

Später wurde die bei der Reaktion sich bildende Säure durch Natronlauge neutralisiert und zur Fällung neutralisierte, unterphosphorige Säure angewendet. Man neutralisierte bei der Reaktion immer nach 5 Minuten dauerndem schwachen Kochen. Die zweite Neutralisation ist ziemlich schwierig durchzuführen, da die rote Färbung des fein zerstreuten Niederschlages die Genauigkeit der Titration erschwert. Im Filtrate wurde das Kupfer elektrolytisch bestimmt. Die Ergebnisse waren folgende:

Angewendet Cu g	Gefunden					
	Trocknen g	Differenz g	Redukt. g	Differenz g	im Filtrat g	
0.0300	0.0362	+0.0062	0.0300	±0.0000	0.0002	H_3PO_2 reine u. neutralisierte
0.0500	0.0555	+0.0055	0.0515	+0.0015	0.0006	„
0.0734	0.0757	+0.0023	0.0729	−0.0005	0.0007	4 g NaH_2PO_2 + 0.2 ccm H_3PO_2
0.0734	0.0839	+0.0105	0.0729	−0.0005	0.0007	„

Man kann also aus den Lösungen, in denen die freigemachte Säure nach Möglichkeit neutralisiert wird, Kupfer bis auf ein geringes Quantum ausscheiden. Der unquantitative Verlauf der Reaktion hängt also gröfstenteils von der Konzentration der H-Ionen ab, wovon wir uns auch durch folgende qualitative Parallelversuche überzeugt haben.

Lösung eines Kupfersalzes wurde mittels Überschufs von H_3PO_2 niedergeschlagen und ein Teil der Flüssigkeit gleich nach Beendigung der Reaktion abfiltriert. Durch Schwefelwasserstoff ist das Filtrat nur etwas braun geworden. Der gröfste Teil der Lösung mit dem Niederschlage ist 10 Minuten stehen geblieben, nach dieser Zeit ein Teil abfiltriert und das gleiche Volumen des Filtrats, wie im ersten Falle, mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Die Färbung war intensiver. Dann wurde immer in Intervallen von 10 Minuten (und nach dem Abkühlen) weiter filtriert und das H_2S zum gleichen Volumen des Filtrates zugefügt. Auf diese Weise haben wir eine

Reihe von immer mehr und mehr braun gefärbten Lösungen gewonnen, bis endlich in den letzten Filtraten sich auch ein deutlicher Niederschlag von CuS bildete, wogegen sich derselbe in den früheren Fällen erst nach längerer Zeit absetzte. Bei einem anderen Versuche haben wir das ausgeschiedene Kupfer direkt in die unterphosphorige Säure unter Erwärmung gegeben. Das Kupfer löste sich sowohl in käuflicher als auch in gereinigter Säure. ENGEL[1] [bei seinen Versuchen mit $Cu(H_2PO_2)_2$] schreibt, dafs sich dieses Salz unter Einwirkung von Wasser zuerst zersetzt und in der zweiten Phase das gefällte Kupfer langsam bei 100° die Oxydation der verbleibenden unterphosphorigen Säure bewirkt. Endlich haben wir beobachtet, dafs es nicht mehr möglich ist aus einer etwa 150 ccm betragenden und 1.5 mg Kupfer enthaltenden Lösung das Kupfer mittels unterphosphoriger Säure auszuscheiden.

Auch SIEVERTS und MAJOR, obwohl sie einen Überschufs von H_3PO_2 anwendeten, haben im Filtrate Kupfer vorgefunden. Sie suchten aber nicht weiter nach der Ursache dieser Erscheinung, sondern haben sich mit folgender Bemerkung befriedigt: „Dafs die vollständige Fällung erst beim längeren Erhitzen gelingt, geht u. a. aus den analytischen Vorschriften von MUTHMANN hervor", und rechneten die erhaltenen Resultate auf die Menge des angewendeten Kupfers um, was in ihrem Falle allerdings richtig war, denn es handelte sich um eine sekundäre Reaktion, nämlich um eine neuerliche Auflösung des ausgeschiedenen Kupfers.

Wir haben uns vom Einflusse der Konzentration der H-Ionen auf den quantitativen Verlauf der Fällung des Kupfers folgenderweise überzeugt. Es wurde aus den stufenweise mit 1, 2, 5, 10 und 25 ccm n-H_2SO_4 angesäuerten Lösungen das Kupfer gefällt und gewogen.

Es wurde stets mit 0.0500 g Cu, 5 ccm konz. H_3PO_2 (MERCK,

Gefunden Cu					ccm n-H_2SO_4
Trocknen g	Differenz g	Reduktion g	Differenz g	im Filtrat g	
0.0567	+0.0067	0.0448	−0.0052	0.0043	1
0.0481	−0.0009	0.0419	−0.0081	0.0078	2
0.0497	−0.0003	0.0420	−0.0080	0.0083	5
0.0523	+0.0023	0.0380	−0.0120	0.0115	10
0.0463	−0.0035	0.0380	−0.0120	0.0117	25

[1] *Compt. rend.* **129** (1899), 518.

spez. Gew. = 1.274) und dem ganzen Volumen von 150 ccm gearbeitet.

Bei steigendem Säurequantum steigt also auch die Menge des Kupfers im Filtrate; auch der Zeitraum, nach welchem die erste gelbbraune Trübung erscheint, ist der Menge der Säure proportional. Wenn man NaH_2PO_2 anwendet, so beschleunigt eine kleine Menge der Säure den Beginn der Reaktion.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dafs nicht einmal auch aus schwach sauren Lösungen das Kupfer quantitativ ausgeschieden werden kann. Neutrale Lösungen zu bereiten, ist aber recht mühsam und die Einwirkung des Kupfers auf die überschüssige H_3PO_2 nach Engel doch nicht ausgeschlossen.

Da die Konzentration der H-Ionen bei der Reaktion eine grofse Rolle spielt, versuchten wir sie durch Zusatz von Salzen solcher Säuren, welche im freien Zustande nur ganz wenig dissoziiert sind, zu erniedrigen. Zu diesem Behufe haben wir zuerst CH_3COONa, und zwar in einer gröfseren Menge — 2 g auf 150 ccm der Kupferlösung (0.0500 g Cu) — genommen. Durch das Kochen bildete sich zwar ein Niederschlag, aber in einer solchen Form, dafs er durch das Filter vollständig durchging; nach längerem Stehen setzte er sich nieder, ging jedoch später wieder durch. In klarer Flüssigkeit oberhalb des Niederschlages konnte Kupfer mittels NH_3 nachgewiesen werden. Dieselbe Erscheinung ist eingetreten, als wir 5 ccm 10%ig. Lösung $CH_3.COONa$ zugefügt haben. Nach 48 Stunden ging der Niederschlag noch durch. Höchstwahrscheinlich hat man es hier mit kolloidalen Lösungen zu tun. Bei Anwendung von nur 1 ccm 10%ig. Lösung $CH_3.COONa$ und 5 ccm H_3PO_2 wurden folgende Resultate gefunden.

Angewendet Cu g	Gefunden			
	Trocknen g	Differenz g	Reduktion g	Differenz g
0.0500	0.0507	+0.0007	0.0470	−0.0030
0.0500	0.0496	−0.0004	0.0462	−0.0038[1]

Die Anwendung von Kaliumzitrat führte zu keinem befriedigenden Resultate. Das Kupfer wurde zwar ausgeschieden, aber eine kleine Menge desselben blieb jedoch im Filtrate; die Lösung

[1] Im Filtrate elektrolytisch gefunden 0.0038 g Cu.

nach dem Filtrieren wies auch im durchfallenden Lichte eine schwach blaue Färbung auf.

Es erübrigt noch aufzuklären, weshalb die nach Mawrow-Muthmann erhaltenen Resultate, trotzdem sich das Kupfer in jedem Falle im Filtrate befindet, doch mit der Theorie übereinstimmen, wie es auch die von uns durchgeführten Versuche beweisen; z. B.:

Angewendet Cu g	Gefunden in g	Differenz in g
0.0300	0.0302	+0.0002
0.0300	0.0305	+0.0005
0.0300	0.0298	−0.0002
0.0500	0.0500	±0.0000
0.0500	0.0498	−0.0002
0.0500	0.0497	−0.0003
0.0700	0.0501	+0.0001

Wir haben schon oben erwähnt, dafs wahrscheinlich das gewogene Kupfer nicht rein sein dürfte. Es kann bei besonderen Umständen vorkommen, dafs die Menge der Verunreinigungen durch die Menge des im Filtrate zurückgebliebenen Kupfers kompensiert wird, so dafs die Resultate mit der Theorie vollkommen übereinstimmen könnten. Das gefällte Kupfer geht nicht ganz in schwammige Form über, sondern es bleibt ein noch geringer Teil in feinem, höchst oxydationsfähigem Pulver übrig; die stattgefundene Oxydation kann man schon bei der Filtration nach Veränderung der Farbe wahrnehmen. Je länger man das Kupfer im Luftbade bei 100° C trocknet, desto intensiver ändert sich die Farbe. Das Gewicht des Kupfers wird auch durch längeres Trocknen, obzwar nur wenig, aber doch, beeinflufst. Nach dem ersten $1^1/_2$stündigem Trocknen betrug das Kupfergewicht 0.7911 g, nach weiterem $1^1/_2$stündigem Trocknen 0.7929 g und endlich nach $1^1/_4$stündigem Trocknen 0.7933 g. Je feiner also die Form, in welcher das Kupfer ausgeschieden ist, desto schneller erfolgt auch die Oxydation. Übrigens ist es schon aus der Farbe des einerseits durch H_3PO_2 ausgeschiedenen und getrockneten, andererseits des durch Methylalkoholdämpfe reduzierten Kupfers ersichtlich. Das letztere nach der Reduktion erhaltene Kupfer ist kompakt und schön kupferrot, nicht leicht oxydierbar; das erstere dagegen matt und dunkel. Es hatte also seine Begründung, dafs Gibbs und Chauvenet die Reduktion des Kupfers im Wasserstoffe empfohlen haben. Nach der Mawrow und Muthmannschen Arbeitsweise soll man die Kupferlösung mit

der unterphosphorigen Säure nur so lange kochen, bis das ausgeschiedene CuH gänzlich in Metall umgewandelt ist und schwammige Klumpen bildet, dann gleich filtrieren und den durchgewaschenen Niederschlag noch vom Wasser mittels Alkohol und Äther befreien, so dafs kein langes Trocknen erforderlich ist. Demzufolge konnten sie gerade solche Bedingungen getroffen haben, bei welchen die positiven mit den negativen Fehlern sich gegenseitig kompensieren. Die Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers erfolgt schon während der Filtration, wie es die Ergebnisse derjenigen Versuche beweisen, wo das Kupfer mit Hilfe der unterphosphorigen Säure in CO_2-Atmosphäre gefällt und getrocknet wurde. Es wurde angewendet 0.0500 g Cu, 5 ccm H_3PO_2. Das Volumen betrug 150 ccm.

Gefunden				Unterphosphorige Säure
Trocknen g	Differenz g	Reduktion g	Differenz g	
0.0500	±0.0000	0.0472	−0.0028	Schuchardt $D=1.274$
0.0504	+0.0004	0.0488	−0.0012	Merck $D=1.274$

Wir haben auch im ausgeschiedenen und getrockneten Kupfer die Menge des Sauerstoffs resp. Cu_2O bestimmt und zwar auf die Weise, dafs wir das gefällte und abgewogene Kupfer im Wasserstoffstrome reduzierten und das sich dabei bildende Wasser gewogen haben. Gefunden wurden 6.4 mg H_2O, was 5.7 mg O entspricht aus 97.3 mg unreinen Kupfers, dessen Gewicht nach der Reduktion 4.3 mg abgenommen hat.

Da das Resultat uns nicht befriedigen konnte, haben wir G. Coffettis Methode, nach welcher man Oxyd mittels Ammoniak in luftfreier Atmosphäre aus Kupfer extrahieren kann, gewählt. Bei unserem Versuche fand der von Graves[1] ersonnene Apparat Verwendung. Das in die ammoniakalische Lösung übergehende Kupfer wurde nach dem Ansäuern elektrolytisch bestimmt und auf Cu_2O umgerechnet.

Es wurden 0.3376 g mittels unterphosphoriger Säure ausgeschiedenes Kupfer im Apparat eingewogen; die Menge des in ammoniakalische Lösung übergehenden Kupfers betrug 0.0289 g, was 0.0324 g Cu_2O oder 0.00337 g O, also 1 % in dem zu untersuchenden Kupfer entspricht. Übrigens beweist schon die Gewichtsabnahme

[1] *Chem. Centrbl.* **1910 I**, 1054.

des Kupfers nach der Reduktion durch Methylalkoholdämpfe Anwesenheit einer reduktionsfähigen Substanz.

Zum Schlusse geben wir noch die nach DALLIMORES Vorschrift (l. c.) — soweit uns dieselbe aus dem Referate zugänglich war — erhaltenen Resultate an:

Gefunden						H_3PO_2
Glühen CuO g	Berechnet auf Cu g	Differenz g	%	Redukt. g	Differenz g	
0.9588	0.7660	+0.0019	100.25	0.7551	−0.0090	Von uns bereitet
0.9608	0.7676	+0.0035	100.46	0.7604	−0.0037	

Es wurden stets 3 g $CuSO_4.5H_2O$ (0.7641 g Cu) eingewogen. Das ausgeschiedene Kupfer wurde nach der Vorschrift als CuO gewogen. Die Ergebnisse — in Prozenten ausgedrückt — lassen nichts zu wünschen übrig, aber im Filtrate wurde stets das Kupfer mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen; übrigens auch die aus dem Kupferoxyd durch Reduktion erhaltene Menge Kupfer wurde erheblich kleiner gefunden als diejenige, die in Arbeit genommen worden war.

Es wäre also zu erklären, warum bei DALLIMORES Arbeitsweise die Resultate mit der Theorie annähernd übereinstimmen, obwohl sich das Kupfer in Filtraten vorfindet. Die Reduktion mit unterphosphoriger Säure verläuft eigentlich derart, dafs zuerst die Cuprionen zu Cuproionen reduziert werden, welche dann als Kupferwasserstoff CuH ausfällen; die unterphosphorige Säure wird dabei zu phosphoriger bzw. bis zu Phosphorsäure oxydiert. Es können also leicht einige diesen Säuren entsprechende schwer lösliche Kupfersalze in den Kupferniederschlag mitgerissen werden.[1] Tatsächlich haben wir oftmals bei unseren Versuchen in geringen Mengen einen weifsen, kristallinischen, sehr feinen Niederschlag beobachtet.

Die Methode von MAWROW und MUTHMANN läfst sich also nicht zur Trennung und Bestimmung von Kupfer, Cadmium oder Zink verwenden, denn es wären dann die Resultate für alle anwesenden Metalle unkorrekt.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Die nach MAWROW-MUTHMANNS Methode gefundenen Resultate sind nur anscheinend korrekt. Sie sind mit positiven sowie nega-

[1] A. WURTZ (l. c.) führt schon an, dafs mit dem Kupfer auch etwas $Cu_3(PO_4)_2$ ausfällt.

tiven Fehlern, welche bei günstigen Umständen sich kompensieren, und so der Theorie vollauf entsprechen können, behaftet. Der positive Fehler wird besonders durch Oxydation des ausgeschiedenen Kupfers, der negative Fehler durch unvollständige Fällung (oder aber durch Wiederauflösen des ausgeschiedenen und oxydierten Kupfers) herbeigeführt.

Die Fällung des Kupfers mittels unterphosphoriger Säure ist nicht quantitativ, die Menge des im Filtrate zurückgebliebenen Kupfers hängt von der Konzentration der H-Ionen in dem Fällungsmedium und von der Dauer der Berührung des Kupfers mit der Luft und des oxydierten Kupfers mit der saueren Lösung ab. Die Konzentration der H-Ionen ist bedingt durch die Reaktion selbst, den Überschufs der H_3PO_2 und ihre Reinheit und schliefslich, wenn man mit NaH_2PO_2 oder $Mg(H_2PO_2)_2$ arbeitet, durch die zur Beschleunigung der Reaktion zugefügte Säure.

Nur durch wiederholte, vorsichtige Neutralisation kann man zu befriedigenden Resultaten gelangen und die Menge des im Filtrate gebliebenen Kupfers bis aufs Minimum erniedrigen, wenn nicht zu lange gekocht wird, um der Oxydation der H_3PO_2 nach Engel vorzubeugen. Die Herabsetzung der H-Ionenkonzentration durch Zusatz von Natriumacetat oder -tartrat hatte keinen merklichen Einflufs auf den quantitativen Ausfall der Reaktion gehabt.

Die unterphosphorige Säure ist also nicht zur genauen gravimetrischen Bestimmung des Kupfers und zur Trennung desselben von Cadmium, Zink und anderen Metallen geeignet.

Prag, Analytisches Laboratorium der k. k. böhm. technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Januar 1911.

Die Bestimmung von Silber durch elektrolytische Abscheidung aus ammoniakalischer Oxalatlösung.

Von

F. A. Gooch und I. P. Feiser.[1]

In einer kürzlich erschienenen Mitteilung aus diesem Laboratorium wurde über Versuche berichtet, die sich auf die Wirksamkeit einer Silberanode bei der Fixierung des durch Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure gebildeten Chlors beziehen. Es ergab sich bei diesen Versuchen, dafs eine Silberanode, die hergestellt war durch Überziehen von Platingaze mit Silber in einer Silberkaliumcyanidlösung der Silberniederschlag immer etwas von dem Kaliumsalz einschlofs. Um die Reinheit der Silberanode sicherzustellen, ersetzte man bei der Elektrolyse das Doppelcyanid durch eine ammoniakalische Oxalatlösung, damit keine nichtflüchtige Substanz im Niederschlag eingeschlossen werden konnte, der nach dem Glühen aus reinem Silber besteht. In der vorliegenden Arbeit wird die Anwendung dieses Verfahrens zur quantitativen Bestimmung von Silber beschrieben.

Die Silbernitratlösungen, die man zur Prüfung dieses Verfahrens benutzte, wurden sorgfältig analysiert durch Ausfällen von Silberchlorid aus der heifsen Lösung mit Chlorwasserstoffsäure, Abkühlen, Digerieren über Nacht und Wägung des auf Asbest schwach ohne Schmelzung erhitzten Silberchlorids. Die Niederschläge wurden auf rotierender Platinkathode hergestellt unter Anwendung des gewöhnlichen Tiegels,[2] der doppelten Gazescheibe[3] oder eines mit der Spitze nach unten gerichteten Gazekonus auf der rotierenden Achse. Bei den Versuchen von Tabelle 1 wurden bestimmte Mengen von Silbernitratlösung aus einer Bürette in einem Becher abgemessen und mit Ammoniumoxalat bis zur vollständigen Fällung behandelt. Das Silberoxalat löste man in einem kleinen Überschufs

[1] Aus dem Amer. Journ. Science (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Gooch und Medway, *Amer. Journ. Sci.* **15** (1903), 320.

[3] Hildebrand, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **29** (1907), 450.

von Ammoniak und die auf 100 ccm verdünnte Lösung elektrolysierte man mit einem Strom von 0.25—1.5 Amp. und 4—7 Volt. Die Kathode mit dem niedergeschlagenen Silber trocknete man vorsichtig über einer niedrigen Flamme und erhitzte danach zu beginnender Rotglut. Die Einzelheiten der Versuche sind in der Tabelle mitgeteilt.

Tabelle 1.

Elektrolyse von Silbernitrat in Ammoniumoxalat- und Ammoniaklösung.

	Angew. Ag als $AgNO_3$, g	Ag gef. g	Fehler g	Strom			Zeit in Min.	Umdrehungen in der Min.
				Amp.	N.D. angenähert	Volt		
			Kathode: Tiegel.					
1	0.2687	0.2685	−0.0002 [1]	1.5—1	5—3.3	6—7	25	500
2	0.2687	0.2687	±0.0000 [1]	1.5—1	5—3.3	6—7	30	500
3	0.2687	0.2684	−0.0003 [1]	1—0.5	3.3—1.7	6—7	30	450
4	0.2687	0.2685	−0.0002 [1]	1—0.5	3.3—1.7	4—6	30	450
5	0.3183	0.3181	−0.0002 [1]	1.5—1	5—3.3	4—6	20	450
6	0.3183	0.3178	−0.0005 [2]	1.5—1	5—3.3	4—6	10	450
			Kathode: Gazescheibe.					
7	0.3183	0.3179	−0.0004 [1]	1—0.5	0.5—0.25	4—6	20	400
8	0.3183	0.3182	−0.0001 [1]	1—0.25	0.5—0.10	6—8	25	400
9	0.3183	0.3181	−0.0002 [1]	1—0.25	0.5—0.10	5—8	25	400
10	0.3183	0.3180	−0.0003 [1]	0.75—0.25	0.4—0.10	5—7	40	450
11	0.3183	0.3180	−0.0003 [1]	1.00—0.25	0.5—0.10	4—6	40	450
12	0.3183	0.3176	−0.0007 [2]	0.75—0.25	0.4—0.10	6	20	450
			Kathode: Gazekonus.					
13	0.2687	0.2686	−0.0001 [1]	1.5—1	3—2	4—6	25	500
14	0.2687	0.2683	−0.0004 [1]	1.0—0.25	2—0.5	6—7	30	450
15	0.2687	0.2684	−0.0003 [1]	1.0—5	2—1	4—6	25	450
16	0.2687	0.2686	−0.0001 [1]	1.0—0.25	2—0.5	4—6	25	450
17	0.5375	0.5373	−0.0002 [1]	1.5—1	3—2	6—7	25	450
18	0.5375	0.5371	−0.0004 [1]	1.5—1	3—2	6—7	25	500

Diese Resultate zeigen deutlich, dafs die Abscheidung von Silber aus einer ammoniakalischen Lösung des Oxalats, welches aus dem Nitrat gefällt ist, gute analytische Resultate ergeben kann. Unter diesen Versuchsbedingungen ist die Elektrolyse 25—30 Minuten fortzusetzen, um eine vollständige Abscheidung zu sichern. Der Niederschlag ist natürlich besser zusammenhängend, wenn die

[1] Abscheidung vollständig, nach Prüfung mit H_2S.

[2] Abscheidung unvollständig, nach Prüfung mit H_2S.

Kathodenfläche relativ grofs und die Stromstärke niedrig ist. Bei hoher Stromdichte wird der Niederschlag voluminös, schrumpft beträchtlich beim Trocknen zusammen, und diese Erscheinung war besonders bemerkbar bei Niederschlägen auf der verhältnismäfsig kleinen und glatten Fläche des Tiegels. Die beste Form des Apparates scheint der mit der Spitze nach unten gerichtete Gazekegel zu sein, der so zu dem als Anode dienenden Platinring angeordnet wird, dafs am Achsenende, wo die Zentrifugalwirkung der Rotation am geringsten ist, nicht gröfsere Mengen des Metalles niedergeschlagen werden. Versuche mit feststehenden Gazeelektroden waren nicht erfolgreich; ebensowenig mit einer Schalenkathode und bewegter Anode.

Andere Versuche, bei denen das Silber zuerst als Silberchlorid gefällt und dann aus einer Lösung in Ammoniak und Ammoniumoxalat niedergeschlagen wurde, sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei diesen Versuchen, wo die Lösungen stärker ammoniakalisch waren als vorher, erschienen die Niederschläge dunkel und schlammig, beim Trocknen aber wurden sie heller und kompakter.

Tabelle 2.

Elektrolyse von Silberchlorid aus Ammoniumoxalat-Ammoniaklösung.

	Angew. Ag als $AgNO_3$, g	Ag gef. g	Fehler g	Strom			Zeit in Min.	Umdrehungen in der Min.
				Amp.	N. D. angenähert	Volt		
				Kathode: Tiegel.				
1	0.3191	0.3187	−0.0004	1.5—1	5—33	5—7	20	500
2	0.3191	0.3189	−0.0002	1.5—1	5—33	4—6	30	500
				Kathode: Gazescheibe.				
3	0.3191	0.3185	−0.0006[1]	1.5—1	0.75—0.5	5—7	15	500
4	0.3191	0.3189	−0.0002	1.5—1	0.75—0.5	5—7	25	500
5	0.3191	0.3190	−0.0001	1.5—1	0.75—0.5	4—6	35	500

Es scheint demnach, dafs Silber aus einer ammoniakalischen Lösung des Oxalats in Gegenwart von Ammoniumnitrat oder Ammoniumchlorid rein und in einer für die quantitative Bestimmung geeigneten Form niedergeschlagen werden kann.

[1] Dauer der Elektrolyse gering.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1911.

Die Konstitution der Metawolframate.

(Bemerkungen zu der Abhandlung von A. Rosenheim und F. Kohn).

Von

Hippolyte Copaux.[1]

In einem der letzten Hefte dieser Zeitschrift[2] hat Herr A. Rosenheim gemeinsam mit F. Kohn die Frage nach der Konstitution der Metawolframate wieder aufgenommen, die ich selbst kurz vorher behandelt habe.[3]

Er hat die wichtigste aus meinen Versuchen gezogene Folgerung bestätigt, nämlich die, dafs die Metawolframate Aquoverbindungen sind: Komplexe Wolframate, die das Konstitutionswasser im Anion gebunden haben. Die Formel jedoch, die er vorschlägt

$$M_2\left[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right] + aq$$

weicht von der meinigen

$$6M_2O.3H_2O.24WO_3 + aq$$

so sehr ab, dafs ich sie nicht undiskutiert lassen kann.

I. Um das Konstitutionswasser in den Metawolframaten zu ermitteln, hat Rosenheim eine sehr anfechtbare Bestimmungsmethode und ungeeignete Untersuchungsobjekte angewandt. Er hat den Wasserverlust bei steigenden Temperaturen für wenig lösliche Metawolframate, nämlich für die Salze des Silbers, Thalliums und Guanidiniums bestimmt und gefunden, dafs:

das Silbersalz $Ag_2W_4O_{13}.3H_2O$ zwischen 150—200° $2H_2O$ festhält,
das Thalliumsalz $Tl_2W_4O_{13}.3H_2O$ zwischen 110—150° $1H_2O$ festhält,
das Guanidiniumsalz $(CN_3H_5)_2H_2W_4O_{13}.3H_2O$ zwischen 90—150° $1H_2O$ festhält.

Auf die Metawolframsäure selbst will ich gar nicht eingehen, da die von den Verfassern angewandte Darstellungsmethode dieses

[1] Nach dem Manuskripte ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim-Berlin.
[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 247.
[3] *Ann. chim. phys.* [8] **17** (1909), 217.

labilen Stoffes nur zu einem Präparat von wechselndem Wassergehalt mit teilweiser Zersetzung führen kann.

Angesichts dieser Ergebnisse fragt man sich, wie ROSENHEIM eine Formel mit einem Gehalte von 3 Mol. Konstitutionswasser annehmen kann. Er erkennt zwar an, dafs die obigen Zahlen keineswegs entscheidend sind, doch fügt er hinzu, dafs die leicht löslichen und gut kristallisierenden Natrium-, Barium-, Mangan- und Cadmiummetawolframate beim Erhitzen über 100° genau 3 Mol. Wasser enthalten. Dies ergibt sich, abgesehen von seinen eigenen Versuchen, aus nicht veröffentlichten Resultaten von C. FRIEDHEIM.

Jedoch ist diese Beobachtung, wenigstens in bezug auf das Bariummetawolframat, nicht richtig.

Ich habe die Entwässerung dieses prächtig kristallisierenden Salzes in der Wärme verfolgt. Seine Bruttoformel ist $BaO.4WO_3.9.5H_2O$, nicht $9H_2O$.

Es enthält 13.65% H_2O, verliert bei 110° 11.33% und hält demnach 1.5 Mol. H_2O fest (berechnet 11.50%). Bis 150° bleibt es dann gewichtskonstant, um zwischen 200—250° wieder abzunehmen, bis der Gesamtverlust 12.93% beträgt. Es enthält dann noch 0.5 Mol. H_2O (berechnet 12.93%).

Der Verlauf der Entwässerung des Bariummetawolframats stimmt mithin nirgends mit der Hypothese von ROSENHEIM überein, sondern bestätigt durchaus meine Bezeichnungsweise: $6(BaO.4WO_3.0.5\,H_2O)$, die sich aus meiner allgemeinen Formel für die Metawolframate:

$$6M_2O.3H_2O.24WO_3$$

ergibt.

Immerhin erschien mir diese Begründung so schwach im Vergleich mit den Folgerungen, die man aus den Isomorphieerscheinungen ziehen kann, dafs ich sie in meiner Abhandlung gar nicht angeführt hatte. Die Entwässerung eines Stoffes hängt in Wirklichkeit vielmehr von seiner Individualität als von der Entwässerungstemperatur ab. Gewöhnliche Borsäure z. B. verliert 1 Mol. H_2O unter 100° und trotzdem ist dieses Wasser unzweifelhaft konstitutiv und die Formel der Borsäure $B(OH)_3$. Kieselmolybdänsäure $Si_2O_4.24MoO_3.4H_2O + 62H_2O$ verliert bei 105° $60H_2O$ und behält 2, während die isomorphe Kieselwolframsäure $Si_2O_4.24.WO_3.4H_2O + 62H_2O$ bei derselben Temperatur $12H_2O$ festhält. Die Merkurosalze beider Säuren sind bei 100° getrocknet ganz wasserfrei.

Der Grad der Entwässerung eines Salzes bei einer bestimmten

Temperatur kann sogar mit der Geschwindigkeit des Trocknens wechseln: diese bisher noch nicht oder wenig bekannte Tatsache konnte ich bei dem Kalium- und Lithiumsilikomolybdänat und dem Magnesiumsulfat feststellen.

Eine Probe von Kaliumsilikomolybdänat $4K_2O.Si_2O_4.24MoO_3 + 36H_2O$ mit einem Gehalt von 14.08% H_2O (berechnet 14.08%) verliert, wenn sie sofort auf 105° erwärmt wird, 13.27% H_2O und hält 2 Mol. H_2O fest (berechnet 13.29%). Wird sie zuerst bei gewöhnlicher Temperatur über Baryt getrocknet, so gibt sie hierbei 12.34% H_2O ab und behält 4 Mol. H_2O (berechnet 12.5%); bei nunmehrigem Erhitzen auf 105° tritt kein Gewichtsverlust ein. Dasselbe Salz also, das bei sofortigem Erhitzen auf 105° $2H_2O$ bindet, enthält $4H_2O$, wenn es vorher in der Kälte langsam entwässert war.

Ganz ebenso verhält sich das Lithiumsilikomolybdänat, das von $58H_2O$ bei sofortigem Erhitzen auf 105° 10 Mol., bei vorherigem Entwässern in der Kälte aber 12 Mol. behält.

Magnesiumsulfat-Hydrat $MgSO_4 + 7H_2O$ verliert bei direktem Erhitzen auf 105° 36.51% H_2O und behält 2 Mol. H_2O (berechnet 36.52%); in der Kälte über Baryt verliert es in 5 Wochen 37.36%, dann beim Erhitzen auf 105° im ganzen 41.62% und enthält mithin noch 1 H_2O (berechnet 43.83%).

II. Angesichts dieser Unsicherheiten der Entwässerungsversuche stütze ich meine Formulierung vor allem auf die folgenden Beobachtungen.

Das Bariummetawolframat ist streng isomorph dem Bariumborwolframat. Da diesem letzteren die Formel zukommt:

$$5BaO.B_2O_3.24WO_3 + 54H_2O,$$

so mufs man ersteres formulieren:

$6(BaO.4WO_3.9.5\ H_2O)$ oder $6BaO.3H_2O.24WO_3 + 54H_2O$.

Das Kaliummetawolframat ist streng isomorph dem Kaliumsilikowolframat und dem Kaliumborwolframat. Auch in den optischen Eigenschaften stimmen die Kristalle vollständig überein, die bei allen drei Salzen Drehungsvermögen besitzen und sich immer in rechtsdrehenden Formen abscheiden. Da die letzten beiden Verbindungen zu formulieren sind als:

$$4K_2O.Si_2O_4.24WO_3 + 36H_2O$$
$$5K_2O.B_2O_3.24WO_3 + 36H_2O,$$

so mufs man das Metawolframat bezeichnen:

$$6(K_2O.4WO_3.6.5H_2O) = 6K_2O.3H_2O.24WO_3 + 36H_2O.$$

Aus demselben Grunde endlich mufs man die Metawolframsäure, die isomorph ist der Phosphor- und Kieselwolframsäure, mit $48H_2O$ bezeichnen mit der Formel: $6(H_2O.4WO_3.8.5H_2O) =$

$$6H_2O.3H_2O.24WO_3 + 48H_2O,$$

analog $4H_2O.Si_2O_4.24WO_3 + 48H_2O$

und $3H_2O.P_2O_5.24WO_3 + 48H_2O.$

Diese wiederholte Übereinstimmung der kristallographischen Eigenschaften und der Hydratisation erscheint mir hinlänglich beweisend.

Ich habe mich vorläufig damit begnügt, meine Formeln dualistisch zu schreiben, da gegenwärtig die experimentellen Grundlagen dafür fehlen, weiter zu gehen. Man wird unzweifelhaft später eine atomistische Formel aufstellen können; doch wird dieselbe sicherlich nicht weniger als $12WO_3$ enthalten, die einem Atom Phosphor, Silicium und Bor entsprechen. Sie mufs, wenn sie brauchbar sein soll, den Tatsachen Rechnung tragen, die ich hier angeführt habe, und das tut die Formel von Rosenheim nicht.

Paris, Ecole de Physique et de Chimie industrielles. Laboratoire de Chimie générale.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Februar 1911.

1. 100% $MgSiO_3$

2. 100% $MgSiO_3$

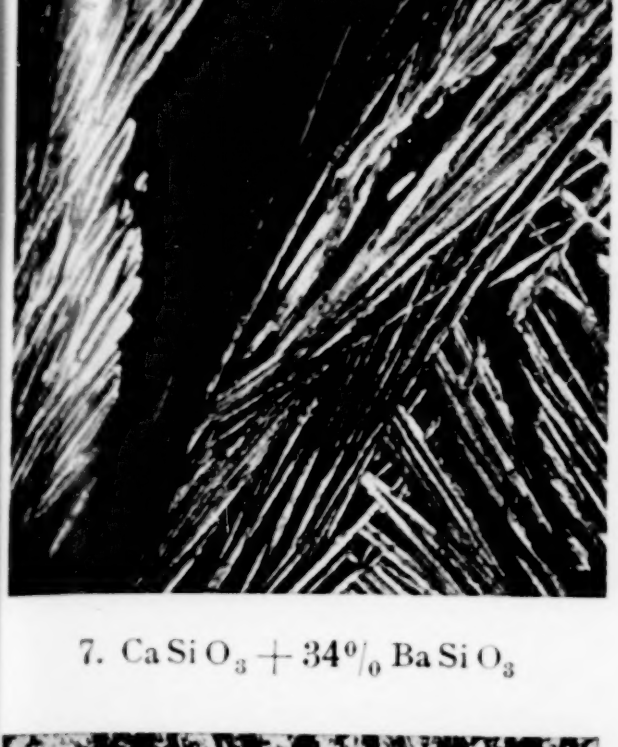
3. 45% $MgSiO_3$ + 55% $MnSiO_3$

4. 100% $MnSiO_3$

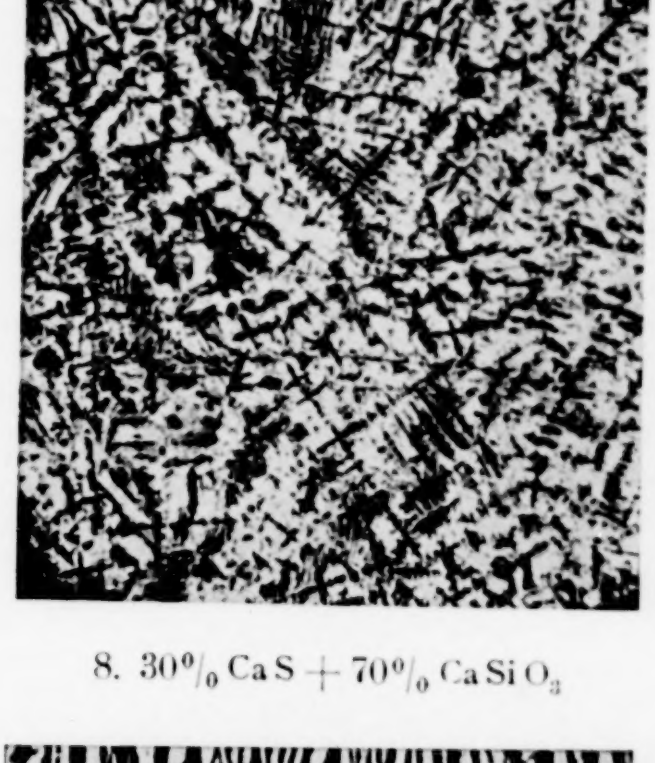
5. $MnSiO_3$ + $BaSiO_3$

6. 100% $BaSiO_3$

Verlag von



7. $CaSiO_3 + 34\%\ BaSiO_3$



8. $30\%\ CaS + 70\%\ CaSiO_3$

9. $20\%\ CaS + 80\%\ CaSiO_3$

10. $15\%\ CaS + 85\%\ CaSiO_3$

11. $5\%\ CaS + 95\%\ CaSiO_3$

12. $100\%\ CaSiO_3$

Fi

Fig

Fig

Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel usw.

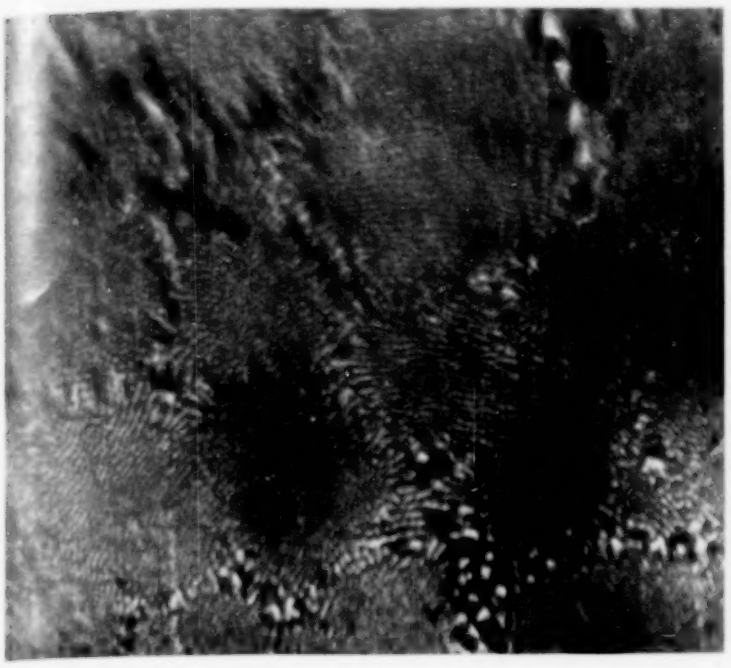


Fig. 1. 5.7 Gew.-% Ca. 94.3 % Cu. 250 fache Vergrößerung.

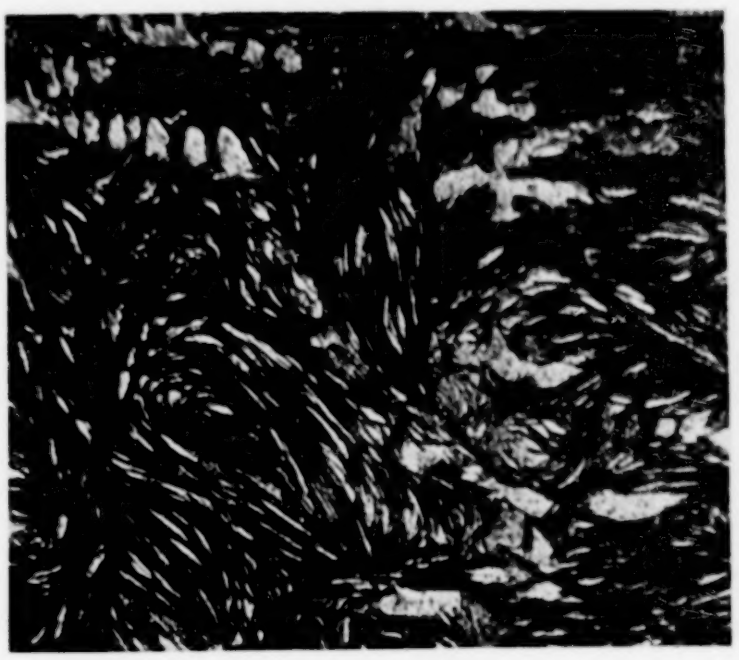


Fig. 2. 14.22 At.-% Ca. 85.78 % Ag. 180 fache Vergrößerung.

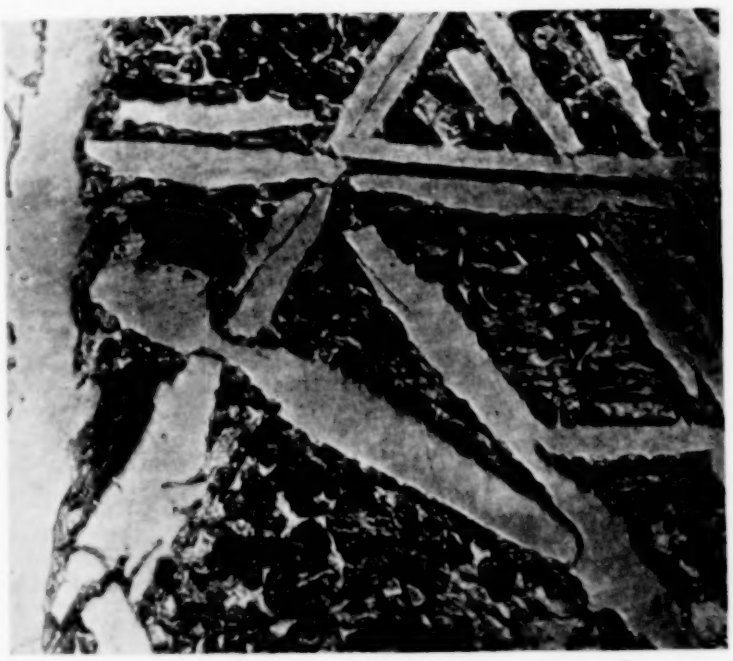


Fig. 3. 28.26 At.-% Ca. 71.74 At.-% Ag. 65 fache Vergrößerg.

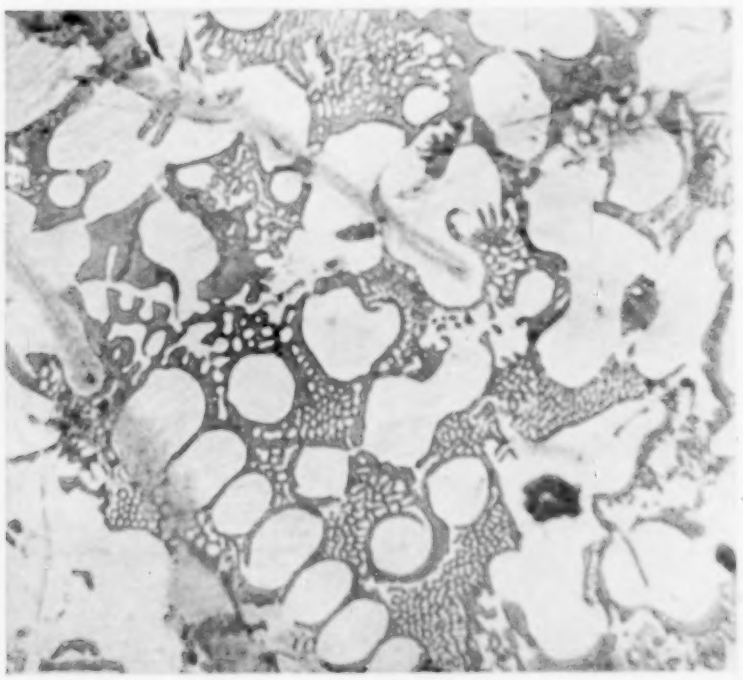


Fig. 4. 38.26 At.-% Ca. 61.74 At.-% Ag. 180 fache Vergr.

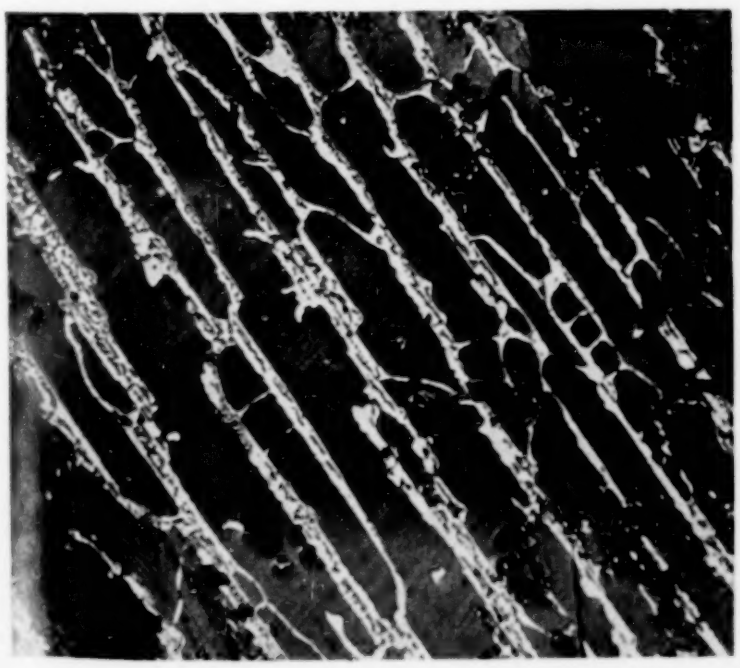


Fig. 5. 46.69 At.-% Ca. 53.31 At.-% Ag. 65 fache Vergrößerg.

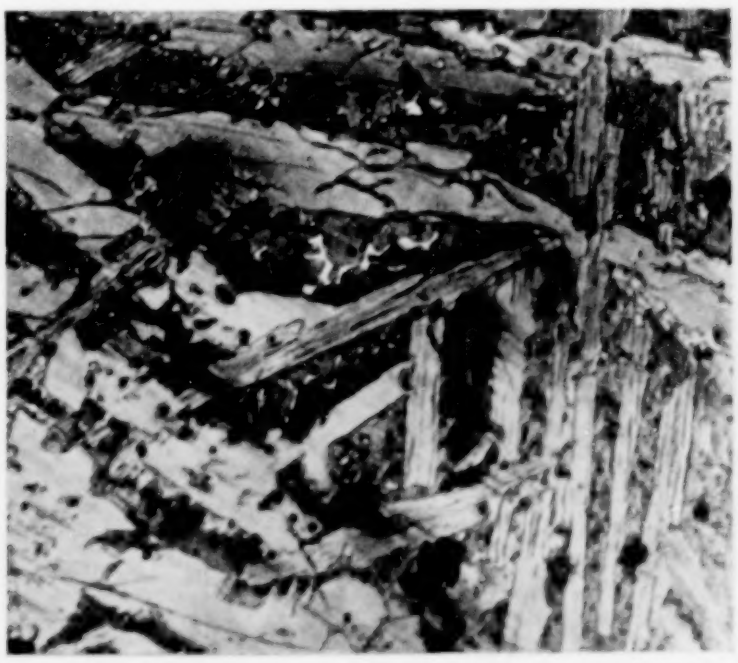


Fig. 6. 57.49 At.-% Ag. 42.51 At.-% Ag. 65 fache Vergr.

N. Baar.

Verlag von Leopold Voss in Hamburg (und Leipzig).

Schmelzversuche an einigen Bisilikaten.

Von

P. Lebedew.[1]

Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Schmelzen einiger binären Systeme von Metasilikaten und mit dem Studium des Systemes: Calciumbisilikat und Calciumsulfid. Diese Untersuchung ist auf Anregung und unter Leitung von Herrn Professor F. J. Levinsohn-Lessing ausgeführt worden. Die Methoden, deren ich mich hierbei bediente, sind die Schmelzmethode und die optische Untersuchung unter dem Mikroskop.

Das System: $CaSiO_3$—CaS.

Die Frage nach den Beziehungen zwischen Sulfiden und Silikaten ist experimentell sehr wenig studiert worden, trotzdem dieses Studium von theoretischem Interesse und von grofser praktischer Bedeutung ist. In der Natur kommen, wie bekannt, Minerale vor, die zugleich Silikat und Sulfid enthalten. Ein solches ist das Mineral Helvin, welches in norwegischen Syeniten und in Rufsland in dem Ganggranit des Ilmengebirges vorkommt; seine Zusammensetzung ist $3(Mn,Be,Fe)_2SiO_4 + (Mn,Fe)S$; der Analyse nach enthält es 49.12% MnO; 11.46% BeO; 32.42% SiO_2; 4.00% FeO und 5.71% S. Dieses Mineral mufs also als eine Verbindung von Monosilikat mit Sulfiden des Mangans und des Eisens betrachtet werden. Eine etwas andere Modifikation des Helvins ist das Mineral Danalit, welches Zn enthält, manganarm ist, und mehr Eisen als das vorige enthält. Eine andere Gruppe von Mineralien, die Sulfide enthalten, ist die Noseangruppe. Dem Nosean wird die Zusammensetzung: $3Na_2Al_2Si_2O_8 + 2Na_2SO_4$, dem Hauin dagegen die Zusammensetzung: $3(Na_2O,CaO)Al_2Si_2O_8 + 2(Na_2,Ca)SO_4$ zugeschrieben. Es ist aber noch nicht sicher festgestellt worden, ob in diesen Mineralien der Schwefel als schwefelsaure Verbindung vorhanden ist. Es

[1] Aus den Annalen des St. Petersburger Polytechnischen Instituts, Bd. XIII, 1910. — Aus dem Russischen übersetzt von I. Pinsker-Berlin.

ist auch möglich, dafs die obigen Mineralien Gemische von Monosilikaten und Sulfiden darstellen. Als künstliche Verbindung kommen Sulfide und Silikate in den basischen Schlacken des Hochofenprozesses vor. So enthalten, z. B. nach den Angaben von Professor M. A. Pavloff, die normalen Schlacken der Koksdestillation 4, 5 bis 6% (Maximum bei der Fabrikation von Gufseisen) Schwefelcalcium. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach dürfen die basischen Schlacken als Monosilikate angesehen werden. Ihr Gehalt an Kieselsäure schwankt zwischen 26—28% bei der Fabrikation von Ferrosilicium, und zwischen 26—38% bei der Verarbeitung von Martineisen. Wie bereits erwähnt, sind die Systeme aus Silikaten und Sulfiden sehr wenig experimentell untersucht worden. In der Litęratur liegen nur einige kurze Angaben vor. Einer der ersten Silikatforscher Vogt, berührt in seinem Werke: „Die Silikatschmelzlösungen“ nur flüchtig den Charakter der gegenseitigen Beziehungen der betreffenden Verbindungen; er gibt an, dafs der Gehalt an Sulfiden bei den stark erhitzten und calcium- und manganreichen Schlacken bis zu 6—7% RS (d. i. 2.5—3% Schwefel) erreicht, das Maximum bis 8% RS (3.5% S). Das Löslichkeitsminimum der Sulfide in Silikaten liegt bei 1100°; mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit der Sulfide zu. Ferner sollen nach Vogt bei der Spaltung der Silikatmagmen in saure und basische Masse (z. B. Gabbro und Granit), die Sulfide meistenteils in die erstere übergehen.

Ich gehe jetzt zu demjenigen Teile meiner Arbeit über, der sich mit der Untersuchung der Schmelzen von Calciummetasilikat und Calciumsulfid beschäftigt. Die Schmelzkurven der betreffenden Körper wurden mit Hilfe des Registrierapparates von N. S. Kurnakow aufgenommen; nach diesen Kurven ist das Schmelzdiagramm (Fig. 1) konstruiert. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der Schmelzprozefs geschah in elektrischen Kryptolöfen. Es wurden Morgankohlentiegel angewandt. Das Arbeiten war mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, erstens wegen der hohen Schmelzpunkte der Komponenten wie auch der Legierungen — Wollastonit schmilzt bei 1512°; Schwefelcalcium zum Schmelzen zu bringen war unmöglich —, zweitens greifen sämtliche Schmelzen, die Schwefel enthalten, sehr stark die Hülle des Thermoelementes an. Die Hüllen schmolzen und wurden durchgefressen, und es gelang nie mit einer und derselben Hülle zwei Schmelzpunkte zu registrieren. Ich mufste beim Registrieren jeder Schmelzkurve die Hülle

zerbrechen und das Thermoelement von neuem isolieren, um den Schmelzpunkt der folgenden Schmelze zu bestimmen. Selbst das Bedecken des Rohres mit Platin, wie es von A. S. GINSBERG, nach dem Vorschlage von S. F. ŻEMCZUŻNY, beim Studium der Calcium- und Manganschmelzen und von mir bei der Aufnahme von Schmelz-

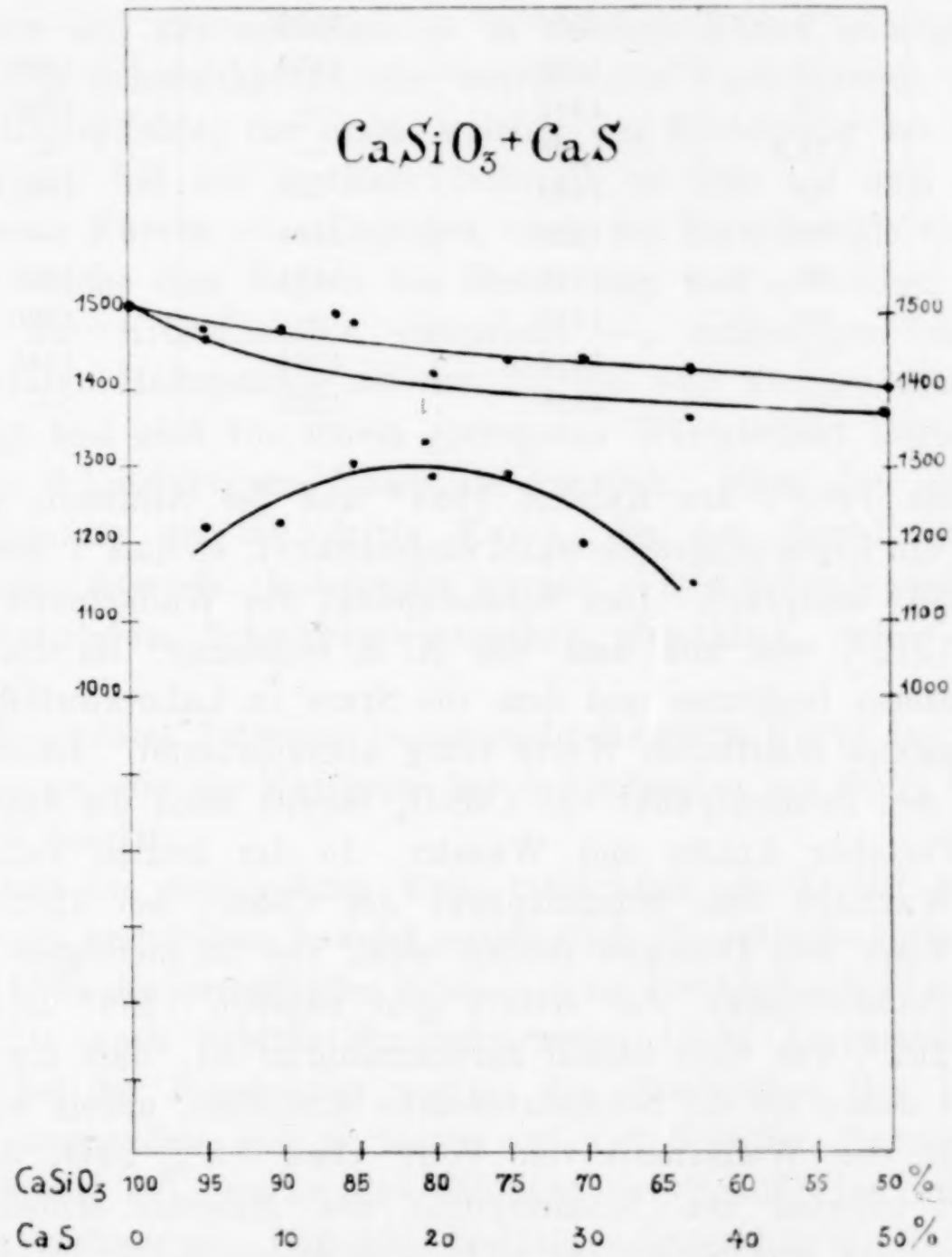


Fig. 1.

kurven von Mangan-Magnesiumsilikaten angewandt wurde, konnte das Rohr vor dem Angriff des Schwefels nicht schützen. Als Ausgangsmaterial benutzte ich SiO_2, Calciumkarbonat und Schwefelcalcium von KAHLBAUM.

CaS wurde vor der Verwendung analysiert; die Kieselsäure enthielt etwa 0.6% Beimengungen. Vor jeder Versuchsreihe wurde das Pyrometer geeicht; als Grundlinien dienten die Schmelzkurven

Tabelle 1.

Schmelztemperaturen von $CaSiO_3$ + CaS.

Zusammensetzung. Molekularprozente $CaSiO_3$	CaS	Kristallisationstemperaturen: Beginn der Kristallisation in °	Übergang in die feste Phase in °	Zerfall der festen Lösungen in °
100	0	1512	1512	—
95	5	1482	1472	1222
90	10	1482	—	1230
86.2	13.8	1496	—	—
85	15	1489	—	1301
80	20	1421	1404	—
75	25	1443	1404	1290
70	30	1443	—	1200
63	37	1432	1364	1148
50	50	1398	1370	—

des Nickels 1484°, des Kupfers 1084° und des Antimons 631°; es wurde ein Ergänzungswiderstand eingeschaltet, so dafs 1 mm der Skala 5.683° entsprach. Den Schmelzpunkt des Wollastonits fand ich bei 1512°, was mit dem von A. S. Ginsberg[1] im Laboratorium unseres Institutes und dem von Stein im Laboratorium von Prof. Tammann ermittelten Werte völlig übereinstimmt. Denselben Wert für den Schmelzpunkt von $CaSiO_3$ fanden auch die amerikanischen Forscher Allen und Wright. In der letzten Zeit hat Robert Wallace den Schmelzpunkt des $CaSiO_3$ bei 1502° ermittelt. Vogt und Doelter fanden einen viel zu niedrigen Wert für den Schmelzpunkt, der erstere gibt nämlich 1250° an, der letztere 1232°, was wohl darauf zurückzuführen ist, dafs die Präparate, an denen sie die Schmelzversuche anstellten, unrein waren; so enthielt der Wollastonit von Vogt etwa 7.5% FeO, dessen Gegenwart offenbar den Schmelzpunkt des Minerals erniedrigte. Schwefelcalcium zum Schmelzen zu bringen gelang nicht; Literaturangaben über dessen Schmelzbarkeit sind kaum vorhanden. Es ist nicht ausgeschlossen, dafs dasselbe sich ohne zu schmelzen zersetzt; wenigstens schlugen meine Versuche CaS zu schmelzen, trotzdem es im Kryptolofen auf die höchst erreichbare Temperatur erhitzt wurde, fehl. Ich untersuchte nur einen Teil des Schmelzdiagramms und zwar bis zu Gemischen mit 50% Schwefelcalcium; die Ursache

[1] A. S. Ginsberg, Über einige Schmelzversuche an Calcium-Magnesium-Silikaten und Sulfaten. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* 6, 501.

hierfür lag in den oben bereits erwähnten grofsen experimentellen Schwierigkeiten, die sich besonders beim Schmelzen von schwefelcalciumreichen Gemischen fühlbar machten. Dazu kommt noch der Umstand, dafs Gemische mit hohem CaS-Gehalt beim Abkühlen zerfielen, was deren optische Untersuchung aufserordentlich erschwerte, so dafs die Anwendung beider Methoden — der thermischen und der optischen — in solchen Fällen unmöglich war. Fast alle Schmelzkurven der betreffenden Verbindungen haben je zwei Haltepunkte; der erste, welcher der Erstarrung der Schmelze entspricht, hat ein gewisses Intervall, so dafs auf dem Schmelzdiagramm Kurven — α-Liquidus, nach der Terminologie von Rooze-boom, welche dem Beginn der Erstarrung, und α-Solidus, die dem Ende der Kristallisation entspricht —, aufgetragen sind. Die sekundären Haltepunkte auf den Kurven sind weniger deutlich ausgeprägt und sind von einem geringeren Wärmeeffekt begleitet; auf einigen Schmelzkurven fehlen sie gänzlich. Nach den sekundären Haltepunkten ist die dritte Kurve, die den Zerfall der festen Lösungen darstellt, konstruiert worden. Der Schmelzpunkt nimmt mit steigendem Schwefelcalciumgehalt allmählich, wenn auch gering, ab.

Besonderes Interesse beansprucht die dritte Kurve des Schmelzdiagramms, die ein Maximum bei der Schmelze mit 20% Schwefelcalcium besitzt.

Dafs im vorliegenden Falle tatsächlich ein Zerfall der festen Lösungen stattfindet, beweist anschaulich die optische Untersuchung der Schliffe der betreffenden Schmelzen im durchfallenden Lichte. Ich versuchte auch Schliffe für reflektiertes Licht herzustellen, aber schon bei der Herstellung wurden die Oberflächen der Präparate etwas angegriffen und es traten auf den Schliffen Furchen, Risse und Striche auf, welche das Studium der Schliffe im reflektierten Lichte erschwerten. Immerhin bestätigt allein schon die Betrachtung der Schliffe im durchfallenden, namentlich im polarisierten Lichte, die aus den Schmelzdiagrammen gezogenen Schlüsse vollkommen. Sämtliche Schmelzen lassen sich ihrem Strukturtypus nach in zwei Kategorien einteilen. Zur ersten kann man die Schmelzen mit geringem Schwefelcalciumgehalt — bis zu 15 Molekularprozenten rechnen. Die Struktur dieser Legierungen stellt ein regelmäfsig abwechselndes Auftreten beider Zerfallsprodukte dar. Prismatische Kristalle, die ihrem Aussehen nach für die pseudohexagonale Modifikationen des Wollastonits kennzeichnend sind, treten abwechselnd

auf mit dem dunkel aussehenden zweiten Bestandteil, der nur schwach ausgesprochene Kristallumrisse besitzt. Diese zweite Komponente darf ihrem Aussehen und ihrer Farbe nach als Oldgamit angesehen werden. Das Mineral Oldgamit kommt, wie bekannt, ausschliefslich in Meteoriten vor und besteht aus Schwefelcalcium. Dieses Mineral ist fast ohne Einwirkung auf polarisiertes Licht. Die Wollastonitkristalle sind bei diesen Schmelzen, trotz der erheblichen Abkühlungsgeschwindigkeit, gut ausgebildet, sind fast gar nicht angegriffen und weisen regelmäfsige Konturen auf; die Struktur der Schmelzen dieser Kategorie ist also derart, als ob die Lösung genügende Zeit gehabt hätte, bei hoher Temperatur soweit zu zerfallen, dafs die Zähigkeit des Systems die zerfallenen Teile nicht hindern konnte, einzeln auszukristallisieren. Diese Struktur erinnert an diejenige, von welcher Prof. A. A. Baikow in seiner Abhandlung: „Untersuchung der Kupfer Antimonlegierungen“ bei der Betrachtung der zerfallenen festen Lösungen von $SbCu_2$ und $SbCu_3$ berichtet.

A. A. Baikow sagt: Ein solches regelmäfsiges Diffundieren des einen festen Körpers in den zweiten konnte nicht in der kurzen Zeit, während welcher die Erstarrung der Schmelze vor sich ging, geschehen, ferner läfst sich „diese Erscheinung nicht durch den Erstarrungsprozefs der flüssigen Masse erklären, denn, obwohl sich hierbei die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Kristalle ändert, erfolgt doch die Änderung kontinuierlich und allmählich und die Betrachtung der Mikrophotographien legt die Vermutung nahe, dafs sich zuerst Kristalle von einer bestimmten Zusammensetzung ausscheiden und dafs nachher spontan die Ausscheidung von Kristallen einer von der vorigen stark abweichenden Zusammensetzung beginnt“.[1]

Zur Erklärung dieser Struktur macht A. A. Baikow die Annahme, dafs „die beim Zerfall fester Lösungen beobachtete Struktur nicht durch die materielle Natur, sondern durch kristallographische Verhältnisse bedingt ist.[1]

Diese Erklärung der Struktur der zerfallenen festen Lösungen widerspricht den Schlufsfolgerungen, die sich aus der Betrachtung der zerfallenen Lösungen von Wollastonit und von Schwefelcalcium ergeben.

---

[1] A. A. Baikow, „Untersuchung der Kupfer-Antimonlegierungen. St. Petersburg 1902, S. 56.

Dafs die oben beschriebene Struktur der Schliffe im durchfallenden Lichte eine Struktur reeller Art darstellt, daran ist gar nicht zu zweifeln. Im vorliegenden Falle wurden die Präparate nicht geätzt; nun basiert die Erklärung von A. A. Baikow auf dem verschiedenen Verhalten verschiedener kristallographischer Teile dem Ätzmittel gegenüber.

Dafs bei den von mir behandelten Schmelzen tatsächlich ein Zerfall der festen Lösungen stattfindet, und dafs die Struktur der zerfallenen festen Lösungen eine ganz reelle Erscheinung ist, das wird durch die Betrachtung der Schliffe von Schmelzen mit 20, 25, 30 und mehr Molekularprozenten (siehe Tabelle) bestätigt.

Die Struktur dieser Schmelzen ist sehr charakteristisch; man sieht hier deutlich die Zerstörung der primären prismatischen Kristalle: sie sind durchgefressen und fast an der ganzen Oberfläche angegriffen. Ferner haben diese Kristalle meistenteils veränderte Umrisse, aus denen feine nadelförmige Kriställchen des zweiten Bestandteiles des Schliffes herauswachsen; besonders charakteristisch ist die Schmelze mit 20% CaS; hier läfst sich das Maximum des Zerfalles und damit die maximale Menge der zweiten Komponente beobachten. Der Zerfall fand hier merklich an den Grenzen der einzelnen Kristalle statt. Die Struktur des Schliffes mit 30% CaS läfst erkennen, dafs die zweite Komponente, welche auf polarisiertes Licht fast keine Wirkung ausübt, eine regelmäfsige von den anderen Kristallen unabhängige Orientierung besitzt.

Sämtliche oben beschriebenen Schliffe wurden aus Schmelzen hergestellt, deren Schmelztemperaturen vorher gemessen worden waren, so dafs sowohl die Abkühlung wie auch die Erstarrung nicht besonders langsam erfolgte. Nachdem ich den stattgefundenen Zerfall der festen Lösung konstatiert hatte, stellte ich zwei Präparate von der gleichen Zusammensetzung — 20% CaS — her; das eine liefs ich künstlich durch allmähliches Verringern der Stromstärke im Ofen langsam abkühlen, so dafs das Erstarren $1^1/_2$—2 Stunden dauerte, während sonst, beim Registrieren der Temperatur, die Erstarrungsdauer 25—30—40 Minuten betrug. Das zweite Präparat war abgeschreckt, d. h. rasch an der Luft abgekühlt.

Bereits bei der Herstellung der Schliffe zeigten sich bei beiden die charakteristischen Verschiedenheiten. Das schnell abgekühlte Präparat zerbröckelte, so dafs es unmöglich war einen Dünnschliff aus demselben herzustellen; das langsam abgekühlte dagegen zeigte

die charakteristische Struktur von zerfallenen Lösungen, und zwar erreichte hierbei der Zerfall infolge günstiger Bedingungen seinen Maximalwert.

Es ist hervorzuheben, dafs die optische Methode auch bei der Zersetzung fester Metallösungen verschiedene, mitunter sich widersprechende Resultate geben kann, ohne dafs hierfür bis jetzt eine befriedigende Erklärung vorliegt; man mufs sich daher beim Studium der zerfallenen festen Lösungen der Silikate, bei denen die Reaktion vielleicht noch viel komplizierter ist, damit begnügen, lediglich auf die Erscheinung selbst und auf das Vorhandensein verschiedenartiger Strukturtypen hinzuweisen. Die Erklärung liegt wohl in der Verschiedenheit der thermischen Effekte, von denen das Zerfallen der festen Lösungen begleitet wird.

Eine der von mir beobachteten völlig analoge Struktur beschreibt Trutnew in seiner Abhandlung: „Untersuchung der Kupfersteine vom Standpunkte der Schmelzlehre.“ In dieser Arbeit ist die Zersetzung der festen Lösungen beim Systeme: Schwefelcalcium und Schwefeleisen konstatiert worden. Die Zersetzungskurve weist auch ein Maximum, und zwar bei etwa 40% CaS + 60% FeS auf.[1] Dieses Maximum suchen Trutnew und Baikow auf die Bildung eines Kupferkieses beim Zerfall der festen Lösungen zurückzuführen.[2] Dafs aber das Maximum auf der Zersetzungskurve sich nicht immer durch die Bildung einer neuen Verbindung erklären läfst, beweist die Untersuchung der Alkalichloridschmelzen von S. F. Żemczużny. Das Schmelzdiagramm von Chlornatrium und Chlorlithium weist eine Zersetzungskurve fester Lösungen auf, die der meinigen analog ist.[3]

Wie bereits oben erwähnt, zerfielen die schwefelcalciumreichen Schmelzen in Pulver, wobei der Zerstörungsgrad in jedem einzelnen Falle von den Abkühlungsbedingungen abhängig war. Einige rasch abgekühlte Schmelzen zerbröckelten momentan. Zuweilen ereignete es sich, dafs die Schmelze im Tiegel während der Abkühlung solche innere Spannungen annahm, dafs sie den Tiegel zersprengte. Die langsam abgekühlten Schmelzen zerfielen allmählich. Manche Schmelzen wurden nach der Abkühlung analysiert; die Analyse

[1] N. Trutnew, Untersuchung der Kupfersteine vom Standpunkte der Schmelzlehre. St. Petersburg. *Ann. d. Polytechn. Inst.* **10**, S. 333.

[2] *Revue de Metallurgie* 5. Mai **1909**, 519.

[3] S. Żemczużny und F. Rambach, Schmelzen von Alkalichloriden. *Ann. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **12**, 359.

ergab eine unerhebliche Abweichung von der ursprünglichen chemischen Zusammensetzung, und zwar einen geringen Verlust von etwa $^1/_2$—1—$1^1/_2$ % an Kieselsäure.

Für den vorliegenden Fall ist die von Prof. N. S. Kurnakow bei der Betrachtung des Zerfalles der festen Lösungen von Aluminium mit Eisen, Nickel, Silber und Antimon gegebene Erklärung nicht anwendbar. „Diese Erscheinung", sagt Kurnakow,[1] „läfst sich auf die Einwirkung des Wasserdampfes der Luft auf die betreffende Substanz, wodurch ein Hydrat des Aluminiumoxyds entsteht, zurückführen." Es ist bekannt, dafs auch Legierungen von Magnesium mit Zinn, Blei, Antimon, Wismut und Quecksilber durch die Feuchtigkeit der Luft unter Bildung von Magnesiumoxydhydrat zerfallen.

Dafs derartige Reaktionen auch in dem vorliegenden Falle stattfinden, scheint aus dem Grunde wahrscheinlich zu sein, dafs schon beim Anfassen der Schmelzen mit feuchten Händen Schwefelwasserstoffentwickelung beobachtet wird. Allein diese Reaktionen vollziehen sich langsam und werden erst nach längerem Aufbewahren der Schmelzen an der Luft erkennbar. Jedenfalls können diese Reaktionen nicht als die Ursache des rapiden Zerfalls von abgeschreckten Legierungen, welche grofse innere Spannungen aufweisen, angesehen werden. Über die inneren Spannungen der Legierungen $SbCu_3$ und $SbCu_2$ berichtet Prof. Baikow folgendes: „Die gehärteten Legierungen zerbröckelten beim Anlassen, manche Proben zerfielen in Pulver."[2]

Die Erklärung für diese Erscheinung sieht Baikow darin, dafs die Schmelzen beim Abschrecken sozusagen gewaltsam verhindert werden zu zerfallen, so dafs erhebliche innere Spannungen entstehen.[3]

Diese Erklärung scheint mir auch für den vorliegenden Fall bei der Betrachtung des Zerfallens der festen Lösungen von Pseudowollastonit und Schwefelcalcium zuzutreffen.

Das System: $MgSiO_3 + MnSiO_3$.

Das zweite von mir studierte System ist das der Metasilikate des Magnesiums und des Magans. Zwar ist die Frage nach dem

---

[1] Beiträge zum Studium der Metallographie. Redigiert von Prof. N. S. Kurnakow. Lieferung III. Berichte von Roberts-Austen an das Komitee für Legierungsuntersuchungen zu London, S. 59.

[2] A. A. Baikow, Untersuchung der Kupfer-Antimonlegierungen, St. Petersburg 1902, S. 50.

[3] Ebendas. S. 49—50.

Isomorphismus der Verbindungen des Mangans und des Magnesiums in der neuesten Literatur ziemlich aufgeklärt worden, jedoch ist der Charakter der gegenseitigen Beziehungen der betreffenden Metasilikate noch nicht genau festgestellt. Dafs man hier keine aprioristischen Schlüsse machen darf, beweist der von A. S. Ginsberg im Laboratorium von Prof. Levinsohn-Lessing festgestellte Isomorphismus von Wollastonit und Rhodonit. Ferner soll nach Vogt, trotzdem viele Verbindungen des Mangans und des Eisens als einer isomorphen Gruppe angehörend betrachtet werden, das Schmelzdiagramm des Systems Rhodonit—Hypersthen der fünften Gruppe der Roozeboomschen Klassifikation zugeordnet sein: es zeigt nämlich einen eutektischen Punkt beim Verhältnisse:[1] 3 Fe : 1 Mn (75 % $FeSiO_3$ + 25 % $MnSiO_3$). Das Fehlen isomorpher Gemische in diesem Systeme ist wohl auf die Verschiedenheit der kristallographischen Symmetrien dieser Mineralien zurückzuführen.

Ihrem Schmelzdiagramme nach müssen Enstatit und Hypersthen als isomorph angesehen werden, da das Diagramm zum ersten Typus der festen Lösungen (nach der Roozeboomschen Klassifikation) gehören mufs.

Der Rhodonit wurde bis jetzt nicht in einer isomorphen Gruppe mit dem Enstatit eingeordnet, weil die beiden Mineralien verschiedene kristallographische Formen besitzen: der erstere gehört bekanntlich zu den triklinen Pyroxenen, der letztere kristallisiert im rhombischen Systeme.

Das Studium des Charakters der verschiedenen Verbindungen der oben genannten Elemente ergibt, dafs dieselben isomorphe Gemische sowohl beim Auskristallisieren aus Lösungen, wie auch beim Erstarren aus feuerflüssigen Magmen liefern. Auf die Verschiedenheit des gegenseitigen Verhaltens von Verbindungen zweier Elemente in Abhängigkeit von ihrer Bildungsweise wurde von N. S. Kurnakow und S. F. Żemczużny bei den Schmelzen von Kalium- und Natriumsalzen, ferner von A. S. Ginsberg[2] beim Studium der Calcium- und Manganmetasilikate hingewiesen.

In der Reihe der sich isomorph vertretenden Elemente befindet sich das Mangan in einer Gruppe mit Magnesium. Von den isomorphen Verbindungen dieser Elemente mögen die Chloroplatinate:

---

[1] J. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen. II. S. 109.

[2] A. S. Ginsberg, Isomorphismus der Bisilikate des Calciums und des Mangans. *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **9** (1909), 29.

$MnPtCl_6.6H_2O$
$MgPtCl_6.6H_2O$

und die Kieselfluorverbindungen:

$MnSiF_6.6H_2O$[1]
$MgSiF_6.6H_2O$

angeführt werden.

Eine isomorphe Gruppe bilden die rhombischen wasserhaltigen Sulfate des Magnesiums und des Mangans — Epsomit $MgSO_4.7H_2O$ und das künstliche Produkt $MnSO_4.7H_2O$ — und die monoklinen — der sogenannte Mallardit $MnSO_4.7H_2O$ und die auf künstlichem Wege dargestellte monokline Modifikation von $MnSO_4$. Ebenso bilden die Karbonate des Mangans und Magnesiums eine isodimorphe Gruppe, nämlich Magnesit und Manganspath, welche im hexagonalen Systeme rhomboedrisch kristallisieren. Auch bei diesem Systeme deutet das Fehlen von Doppelsalzen auf Isomorphismus.[2]

Bei der Untersuchung der betreffenden Silikate geschah der Schmelzprozefs, wie bei dem ersten Systeme, in Kryptolöfen. Die Versuchsbedingungen waren dieselben. Um das Thermoelement vor Beschädigung und vor der Einwirkung der geschmolzenen Silikate zu schützen, wurde es in ein Porzellanrohr eingestellt. Das letztere wurde durch den Angriff der Manganschmelzen fast gänzlich durchgefressen, ich benutzte daher das Verfahren, welches im Laboratorium für allgemeine Chemie nach dem Vorschlage von S. F. Żemczużny verwendet wird: Die Porzellanröhrchen werden einige Mal in eine alkoholische $PtCl_4$-Lösung eingetaucht und zuerst auf dem Einbrenner, nachher auf dem Gebläse geglüht.[3]

Als Ausgangsmaterial dienten Kieselsäure und Magnesium- und Mangankarbonat von Kahlbaum; die Präparate wurden vor der Verwendung analysiert.

Es wurden einige Schmelzversuche an Rhodonit angestellt; hierbei ergab sich, dafs schon verhältnismäfsig geringe Schwankungen im SiO_2-Gehalt einen gewissen Einfluſs auf manche physikalische Eigenschaften dieses Minerals ausübten. So änderte sich z. B. die Farbe des Minerals ziemlich scharf. Ein Rhodonitpräparat, welches der Analyse nach 45.6% SiO_2, 54.1% MnO enthielt, war rosa ge-

[1] A. Arzruni, Physikal. Chemie der Kristalle, 1893, S. 101.

[2] Brauns, Chemische Mineralogie, St. Petersburg 1904, S. 214.

[3] A. S. Ginsberg, Isomorphismus der Calcium- und Manganbisilikate. *Ber. d. St. Petersb. Polytechn. Inst.* **9** (1908), 19.

färbt und sah dem natürlichen Mineral sehr ähnlich. Die theoretische Zusammensetzung des Rhodonits ist 45.8% SiO_2 und 54.2% MnO. Ein Präparat von 48.7% SiO_2, welches also überschüssige Kieselsäure enthielt, war blafsgelb gefärbt. Ferner zeigte ein Präparat, das weniger SiO_2 als nach der theoretischen Zusammensetzung enthielt, eine violette mitunter grüne Nuance.

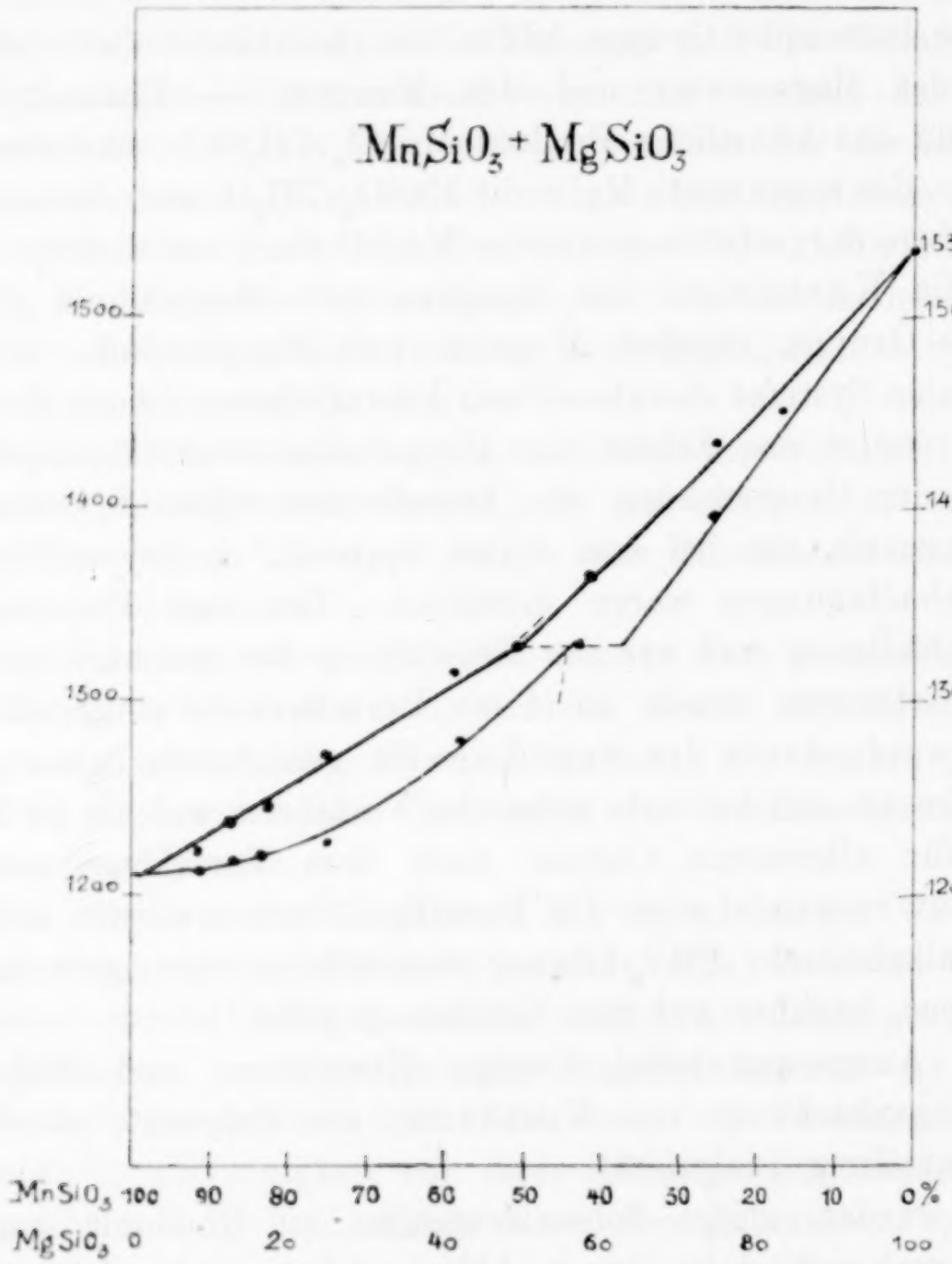


Fig. 2.

Beim Überhitzen der Manganschmelzen liefs sich Reduktion zu metallischem Mangan beobachten; das Metall tritt im unteren Teil der Schmelze als Regulus und in kleinen Kügelchen auf. Da der Schmelzprozefs in Kohletiegeln ausgeführt wurde, waren die erhaltenen Mineralien stets mit Kohle verunreinigt.

Es sei hervorgehoben, dafs die verschiedenen, bis jetzt erhaltenen Metasilikate sich verschieden zu Kohlenstoff verhalten. Am

energischsten ist die Wirkung des Kohlenstoffs auf das Natriumbisilikat, welches sich völlig dunkel färbt. Sehr gering war die Farbenänderung des Rhodonits, bei welchem keine Spur von beigemengtem Kohlenstoff zu sehen war. Zwischen diesen beiden Silikaten stehen die Metasilikate des Bariums und des Calciums, von denen das erstere eine stärkere Färbung durch Kohlenstoff zeigte als das letztere. Zur Erklärung dieses verschiedenen Verhaltens des Kohlenstoffs zu den einzelnen Silikaten ist zweifellos eine besondere Arbeit erforderlich. Es ist möglich, dafs dieser Unterschied darauf zurückzuführen ist, dafs in manchen Fällen wie beim Na_2SiO_3 und $BaSiO_3$ der Kohlenstoff in keine bestimmte Reaktion eintritt und mechanisch beigemengt bleibt, wobei er dem Mineral eine dunkle Färbung erteilt. Bei den Manganschmelzen dagegen reagiert der Kohlenstoff, wegen der leichten Reduzierbarkeit des MnO zu metallischem Mn, das Mineral enthält also keinen beigemengten Kohlenstoff.

Sämtliche Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt; das Diagramm 2 ist nach den erhaltenen Schmelzpunkten der intermediären Schmelzen konstruiert.

Tabelle 2.

Schmelztemperaturen von $MgSiO_3 + MnSiO_3$.

Zusammensetzung. Molekularprozente		Kristallisationstemperaturen	
$MgSiO_3$	$MnSiO_3$	Beginn der Kristallisation in °	Übergang in die feste Phase in °
0	100	1210	1210
8.6	91.4	1223	1216
12.5	87.5	1237.5	—
17.2	82.8	1256	1222
25	75	1270	1229
41.6	58.4	1313	1280
50	50	1328.6	1304
58.5	41.5	1368	—
75	25	1437	1395
83.3	16.7	1450	—
100	0	1535	1535

Über die Schmelztemperaturen liegen in der Literatur eine geringe Anzahl von Beobachtungen vor, die nicht gut miteinander übereinstimmen. So fand zuerst Stein im Laboratorium von Professor Tammann den Schmelzpunkt des Enstatits bei 1565°; ferner gibt Robert Wallace in seiner in der „Zeitschrift für anorganische

Chemie“ veröffentlichten Abhandlung die Temperatur 1549° an; ich ermittelte sie zu 1535°. Allen, Wright und Clement, die zum Schlufs gelangten, dafs das Magnesiumbisilikat tetramorph sei, fanden dessen Schmelzpunkt bei 1521°;[1] für den reinen Rhodonit erhielt ich den Schmelzpunkt 1210°, was mit dem von A. S. Ginsberg angegebenen Werte völlig übereinstimmt; dagegen gibt Stein ein Intervall von 1470—1500° an. Diese beträchtliche Abweichung läfst sich dadurch erklären, dafs Stein zur Messung des Schmelzpunktes des reinen Rhodonits das Pyrometer von Wanner benutzte, welche zu genauen Messungen nicht so geeignet ist.[2]

Die Schmelzkurve stellt die Kurve der festen Lösungen dar. Die Schmelzen erstarren in einem gewissen Temperaturintervall, daher sind auf dem Schmelzdiagramme zwei Kurven aufgetragen, die eine entspricht dem Beginne der Erstarrung der festen Lösungen, die zweite gibt den vollständigen Übergang in die feste Phase an. Die Schmelzkurven selbst stellen die charakteristischen Erstarrungskurven fester Lösungen dar und haben einen deutlich ausgeprägten Haltepunkt.

Dafs es sich im vorliegenden Falle um Isomorphismus, oder richtiger, Kryptoisomorphismus handelt, beweist aufser dem Schmelzdiagramm und der Ähnlichkeit der chemischen Zusammensetzung, noch die optische Untersuchung der Schliffe der intermediären Schmelzen und der reinen Komponenten im durchfallenden Lichte.

Es läfst sich mit Sicherheit feststellen, dafs sämtliche Schliffe eine homogene Struktur besitzen, was für isomorphe Gemische charakteristisch ist.

Bei der Bestimmung der Kristallform der intermediären Schmelzen wurde beobachtet, dafs sämtliche Schmelzen in konvergentem polarisierten Lichte die Figuren der zweiachsigen Kristalle zeigten. Was die Auslöschungswinkel betrifft, so geben die Schmelzen mit 68.5 %, 75 %, 83 % $MgSiO_3$, d. h. solche, die sich ihrer Zusammensetzung nach dem reinen Enstatit nähern, in allen Schnitten gerade Auslöschung; sie müssen also ebenso wie der Enstatit dem rhombischen Systeme angehören. Ferner besitzen Schmelzen mit 8 %, 33 %, 41.6 % und 50 % $MgSiO_3$ einen grofsen Auslöschungs-

---

[1] Allen, Wright and Clement, Minerals of the composition $MgSiO_3$ a case of tetramorphism p. 437.

[2] G. Stein, Über die Darstellung einiger Silikate. *Z. anorg. Chem.* 56 (1907), 55. 163—165.

winkel, ebenso wie der Rhodonit, dessen Auslöschungswinkel zwischen 38—40° schwanken. Alle diese Kristalle werden also dem triklinen Systeme angehören. Sämtliche Messungen der Auslöschungswinkel der verschiedenen Kristalle wurden an jedem Schliffe 10—15 mal wiederholt.

Es folgt somit aus der optischen Untersuchung, dafs diese Metasilikate zwei isomorphe Reihen im rhombischen und triklinen Systeme bilden.

Die Frage nach den kristallographischen Eigenschaften des Enstatits ist zurzeit ziemlich gelöst. Der in der Natur vorkommende Enstatit gehört dem rhombischen Systeme an. Die amerikanischen Forscher Allen und Wright schreiben dem Silikat $MgSiO_3$, das sie als tetramorph betrachten, zwei Modifikationen, eine rhombische und eine monokline vom Pyroxentypus und ebenso zwei Modifikationen vom Hornblendetypus zu.[1]

Von Interesse sind die Änderungen des kristallographischen Charakters des Enstatits, welche durch Beimengungen anderer Mineralien verursucht werden. Mengt man dem Enstatit oder dem Hypersthen Kalk, Alkali oder Thonerde bei, so kristallisiert die Verbindung im monoklinen Systeme aus, wird aber Manganoxyd beigemengt, so kristallisiert das Mineral im triklinen Systeme aus. So kristallisiert das Mineral Babingtonit, welches die Zusammensetzung $(Ca, Fe, Mn)_2\ Si_2O_6 + Fe_2Si_3O_9$ hat und 2 % MnO enthält triklin, dagegen die Minerale Jefferzonit: $[(Ca, Mn)\ (Mg, Fe, Zn)\ Si_2O_6]$ und Schefferit $(Ca, Mn)\ (Mg, Fe)\ Si_2O_6$, die bis zu 10 % MnO enthalten monoklin. Das Mineral Fowlerit $(Mn, Ca, Fe, Zn, Mg)_2\ Si_2O_6$ gehört der triklinen Gruppe der Pyroxene an.

Der Schliff von reinem Enstatit zeigt im konvergenten Lichte, wie oben erwähnt, die Figuren der zweiachsigen Kristalle. Die Auslöschung ist in allen Schnitten gerade. Demnach ist die Zugehörigkeit dieser Kristalle zum rhombischen Systeme als festgestellt anzusehen. Manche Schnitte haben die Form von Rhomben und weisen eine pinakoide Spaltbarkeit, parallel der Diagonale des Rhombus, auf. Es kommen Schnitte vor, die eine Kombination von rhombischen Prismen und Pinakoiden darstellen. Was den Rhodonit anbelangt, so kristallisiert er aus der geschmolzenen Masse im triklinen System und besitzt die für die Pyroxengruppe charakteristische

---

[1] Allen, Wright and Clement, Minerals of the composition $MgSiO_3$ a case of tetramorphism.

Spaltbarkeit unter einem Winkel von 87°. Ferner wurde von A. S. Ginsberg bei der Betrachtung des Isomorphismus von Rhodonit und Wolastonit auf die Existenz einer monoklinen Modifikation von Rhodonit hingewiesen. Endlich folgt aus dem vorliegenden Schmelzdiagramm, dafs in den Schmelzen von 58—100 % $MgSiO_4$ der Rhodonit in der rhombischen Modifikation vorliegt. Der Rhodonit mufs somit als trimorph angesehen werden.

Der Vergleich der Schmelzergebnisse mit den Resultaten der optischen Untersuchung dieses Systems führt zum Schlufs, dafs das Schmelzdiagramm eine Diskontinuität aufweisen mufs, welche aber beim Registrieren der Schmelztemperaturen mit Hilfe des Pyrometers nicht deutlich wird; das Schmelzdiagramm mufs daher aus zwei Kurven bestehen, die sich bei 50 % $MgSiO_3$ unter einem stumpfen Winkel treffen. Die Metasilikate des Magnesiums und des Mangans müssen als kryptoisodimorph angesehen werden.

Das System: $CaSiO_3 + BaSiO_3$.

Die Frage nach den gegenseitigen Beziehungen zwischen Calcium- und Bariumverbindungen ist interessant wegen den verschiedenen Auffassungen die über den Charakter der Karbonate dieser Elemente herrschen. Wie bekannt, bilden die Karbonate des Bariums und des Calciums einerseits das Doppelsalz Barytkalzit, andererseits den sogenannten Alstonit, der als isomorphes Gemisch von Calcium- und Bariumkarbonat angesehen wird. Retgers ist der Ansicht, dafs Barytkalzit kein Doppelsalz ist. Hiernach könnte man von Isomorphismen von $BaCO_3$ und $CaCO_3$ sprechen.[1] Indessen ist diese Frage zurzeit noch nicht ganz aufgeklärt. Auch Arzruni ordnet bei seiner Einteilung der Elemente in Gruppen, die einander isomorph zu vertreten vermögen, Ca und Ba in eine Gruppe ein.[2]

Diese Ansicht wird aber durch die vorliegenden Untersuchungen der Verbindungen der betreffenden Elemente kaum gestützt. In der Schwerspatgruppe RSO_4 sind Ba, Sr und Pb isomorph ersetzbar, nicht aber Ca, in der Dithionatgruppe RS_2O_6 sind die Calcium- und Bariumverbindungen ebenfalls nicht isomorph.[3] Unter den Silikaten ist Barium sehr selten anzutreffen; in der Natur kommen die sogenannten Barytfeldspate, von denen der Hyalophan $BaO.Al_2O_3.2SiO_2$

[1] Brauns, Chemische Mineralogie, S. 212—213.

[2] Andreas Arzruni, Physikalische Chemie der Kristalle, 1893, S. 102.

[3] Brauns, Chemische Mineralogie.

dem monoklinen Systeme der Kalium-Bariumzelsion der triklinen Feldspatgruppe angehört. Diese Körper zeigen eine geringe Tendenz zur Bildung isomorpher Gemische mit den anderen Feldspaten. Es ist ein Feldspat gefunden worden, der dem Oligoklas sehr ähnlich und bei dem ein Teil des Kalks durch Bariumoxyd vertreten ist.[1]

Da also die Verbindungen von Calcium und Barium noch sehr wenig untersucht worden sind, so unternahm ich auf Anregung des Herrn Professor F. J. Levinson-Lessing die Untersuchung der Metasilikate dieser Elemente.

Es wurde das Schmelzdiagramm aufgenommen und Schliffe sowohl der intermediären Schmelzen wie auch des reinen Bariumsilikates hergestellt, welche manche Schlüsse auf die Struktur zu machen gestatteten. Die Versuchsbedingungen blieben dieselben wie bei der Messung der Schmelztemperaturen der vorigen Systeme, mit dem Unterschiede nur, dafs die Porzellanröhrchen, die zur Isolierung des Thermoelementes dienten, mit Platin nicht bedeckt waren.

Tabelle 3.

Schmelztemperaturen von $CaSiO_3 + BaSiO_3$.

Zusammensetzung. Molekularprozente		Kristallisationstemperaturen	
$CaSiO_3$	$BaSiO_3$	Beginn der Kristallisation in °	Vollständiger Übergang in die feste Phase in °
0	100	1438	1438
6.25	93.75	1337	—
18.75	81.25	1228	—
25	75	1172	1130
38.4	61.6	1080	1024
65.5	34.5	1040	—
75	25	1279	1220
81.3	18.7	1393	—
87.5	12.5	1455	1383
100	0	1512	1512
System: $BaSiO_3 + MnSiO_3$.			
$MnSiO_3$	$BaSiO_3$		
97	3	1188	—
94	6	1173	—
87.5	12.5	1137	—
10	90	1363	—
0	100	1438	—

[1] Lebedew, Lehrbuch der Mineralogie.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt; Fig. 3 stellt das Schmelzdiagramm der betreffenden Silikate dar.

Bereits bei den ersten Schmelzversuchen an einem Gemische mit 50 % $BaSiO_3$ liefsen sich manche Eigentümlichkeiten des vorliegenden Systems erkennen. Die Abkühlungszeit wurde verlängert

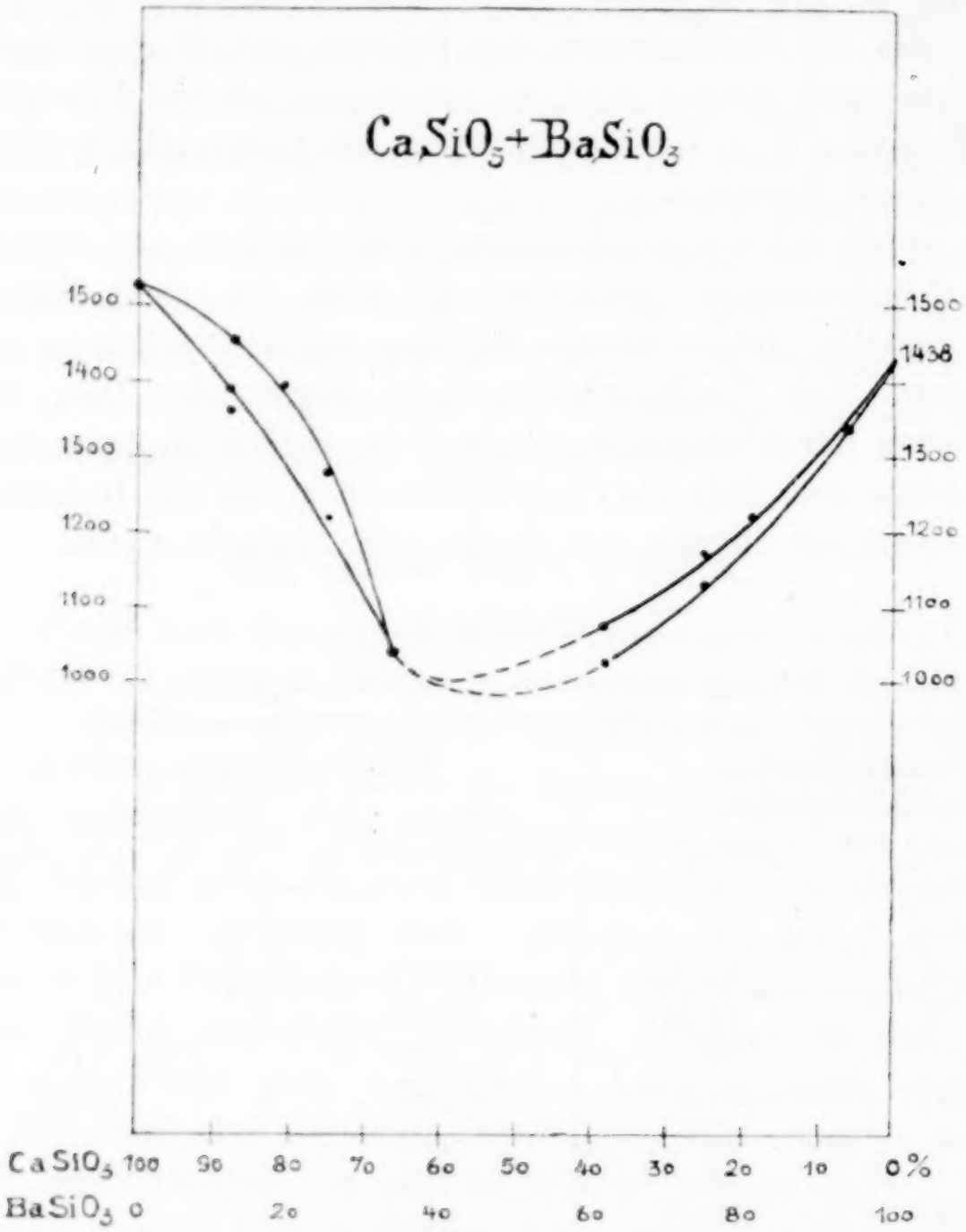


Fig. 3.

im Vergleich zu der Zeit, während der die Schmelze bei der Temperaturregistrierung mittels Pyrometers erstarrte. Es resultierte eine Schmelze bestehend aus zwei Teilen, die scharf voneinander getrennt waren, der obere dunkle war kristallisiert, der untere erstarrte zu amorphem braunen Glase.

Die Analyse ergab, dafs diese beiden Teile von gleicher chemischer Zusammensetzung waren. Es fand somit in diesem Falle kein Zerfall der Schmelze statt. Dieselbe Schmelze erstarrte bei

der Messung der Schmelztemperatur, wobei die Abkühlungsdauer notwendigerweise kürzer war als in dem vorangehenden Versuche, gänzlich zu einem amorphen Glase. Die Schmelzkurve hat keine Haltepunkte. Es folgt hieraus, dafs das Kristallisationsvermögen in dem betreffenden Falle von den Abkühlungsbedingungen abhängig war. Da die Abkühlung der Schmelzen bei der Benutzung des Registrierpyrometers von Professor N. S. Kurnakow so rasch erfolgte, dafs manche intermediäre Schmelzen nicht auskristallisieren konnten, so konnte auch der Schmelzpunkt derselben nicht ermittelt werden; aus diesem Grunde ist der mittlere Teil des Diagramms im Gebiete der maximalen Temperaturerniedrigung punktiert gezeichnet. Aus der Form der Schmelzkurven und dem Charakter des Diagramms geht zweifellos hervor, dafs die Metasilikate des Bariums und des Calciums ununterbrochene feste Lösungen zu bilden vermögen.

Bevor ich zu den optischen Untersuchungen der Schliffe übergehe, will ich bemerken, dafs ein gewisses Interesse die Struktur des reinen Bariumsilikats bietet. Über den Charakter dieser Struktur weichen die Angaben zweier Beobachter, die im Laboratorium von Professor Tammann gearbeitet haben, erheblich voneinander ab. So beobachtete Stein bei der Untersuchung von Bariumsilikatpräparaten das Auftreten zweier Kristallarten, von denen die eine eine stärkere Doppelbrechung besafs. Diese Kristalle waren grobkörnig mit unregelmäfsig ausgebildeten Flächen.[1]

Demgegenüber behauptet Robert Wallace, dafs an den von ihm untersuchten Bariumsilikatschliffen keine Spur einer zweiten Kristallart wahrzunehmen war und dafs die Struktur dieses Silikats vollkommen homogen war.[2] Ich stellte daher aus dem beim Schmelzprozesse erhaltenen $BaSiO_3$-Präparate einen Schliff her und untersuchte ihn in durchfallendem Lichte. Die Untersuchung dieses Schliffes ergab, dafs seine Struktur inhomogen istund neben den hellglänzenden ziemlich breiten Tafeln andere feine Kriställchen vorhanden sind, die viel schwächer auf polarisiertes Licht einwirkten. Im konvergenten Lichte zeigten sowohl die ersteren wie die letzteren die Figuren zweiachsiger Kristalle.

Im parallel polarisierten Lichte konnte man den Auslöschungswinkel bestimmen, welcher in den meisten Beobachtungen 8—10° betrug. In manchen offenbar der Orthoachse parallelen Schnitten

---

[1] Stein, Über die Darstellung einiger Silikate. *Z. anorg. Chem.* 55.

[2] Robert Wallace, *Z. anorg. Chem.* 63 (1909).

wurde auch gerade Auslöschung beobachtet. Aus diesen optischen Untersuchungen folgt somit, dafs das Bariumsilikat im vorliegenden Falle monoklin kristallisierte.

Die Schliffe der intermediären Schmelzen sind in ihrer Struktur nach vollkommen homogen und weisen das für feste Lösungen charakteristische Verhalten auf. Die Betrachtung dieser Schliffe läfst alle diese Schmelzen dem monoklinen Systeme einordnen.

Bezüglich des Schmelzpunktes von $BaSiO_3$ weichen die Angaben von STEIN und WALLACE wiederum beträchtlich voneinander ab. STEIN gibt 1368.5° an, WALLACE dagegen fand den Schmelzpunkt bei einer viel höheren Temperatur, nämlich 1490°. Nach meinen Messungen liegt derselbe bei 1438°.

Es ist also auf Grund des Schmelzdiagrammes wie auch nach den optischen Untersuchungen der Schliffe der vorliegenden Schmelzen anzunehmen, dafs Barium- und Calciumsilikat isomorph miteinander sind.

Das System: $BaSiO_3 + MnSiO_3$.

Dieses System liefert analoge Resultate mit dem vorigen. Bei den meisten intermediären Schmelzen liefs sich deren Schmelzpunkt nicht messen, weil dieselben bei der gegebenen Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, vielmehr erstarrten sie zu amorphem Glas; die reinen Komponenten hingegen gaben gut ausgebildete Kristalle. Es wurden bei diesem Systeme nur die Schmelzpunkte von Gemischen mit 0—12.5 % und 90—100 % $BaSiO_3$ gemessen, d. h. es gelang nur diejenigen Teile des Schmelzdiagramms festzustellen, die den reinen Komponenten nahe kommen.

Es gelang jedoch manche Schmelzen, wie z. B. solche mit 36 % $BaSiO_3$ durch Verlängerung der Abkühlungsdauer zum Kristallisieren zu bringen; hierbei kommt es wesentlich auf die Kristallisationsdauer in der Nähe des Schmelzpunktes an; bei weiterer Abkühlung spielt die Zeit keine bedeutende Rolle. Diese eben erwähnte Schmelze erstarrte nicht zu einer homogenen Masse, sondern ein Teil war kristallisiert — aus diesem wurden Schliffe hergestellt —, ein anderer Teil sah wie durchsichtiges braunes Glas aus. Beide Teile waren scharf voneinander getrennt. Die Analyse ergab die gleiche chemische Zusammensetzung dieser beiden Teile. Die Schmelze mit etwa 50 % $BaSiO_3$ liefs sich auf keinen Fall zur Kristallisation bringen; offenbar ist die zur Kristallisation erforder-

liche Zeit so beträchtlich, dafs sie bei Benutzung elektrischer Kryptolöfen unerreichbar ist.

Die Schmelzkurven dieses Systems haben je einen deutlich ausgesprochenen Haltepunkt, was für feste Lösungen charakteristisch ist. Das Schmelzdiagramm hat offenbar ein Minimum, das sich aber nicht bestimmen läfst. Auch diese Bisilikate vermögen also feste Lösungen zu bilden. Die Struktur dieser Gemische ist vollkommen homogen und ist bei allen von mir hergestellten Schliffen die gleiche. Ferner kristallisieren diese Schmelzen entweder monoklin oder triklin. Der Auslöschungswinkel sämtlicher Schliffe ist spitz und schwankt zwischen 32 und 36°.

Die Silikate von Mangan und Barium müssen auf Grund des Schmelzdiagramms, ferner nach dem Charakter der Schmelzkurven und nach den Ergebnissen der optischen Untersuchung, als isomorph angesehen werden.

Aufser der Untersuchung der erwähnten Systeme wurden noch einige Schmelzversuche an Gemischen von Natrium- und Strontiumsilikaten mit Rhodonit angestellt. Hierbei ergab sich, dafs trotzdem die Endmineralien gut kristallisierten, die intermediären Gemische dagegen unter den Versuchsbedingungen nicht zur Kristallisation gebracht werden konnten, sondern als amorphe Körper erhalten wurden.

Mit der Frage nach der Glasbildung bei Mineralgemischen beschäftigte sich J. Vogt in seiner Abhandlung: „Die Silikatschmelzlösungen“ sehr eingehend. Bei der Erörterung der Frage, ob Glas eine feste Lösung ist, führt Vogt an, dafs die Viskosität mit abnehmender Temperatur steigt und dafs die für die Kristallisation nötige Zeit zunimmt, wenn die Kristallisation in zähflüssigen Lösungen stattfindet.

Beim Zusammenschmelzen von Silikaten werden gerade solche Erscheinungen beobachtet, die die Bildung zähflüssiger Massen begünstigen. Es tritt hierbei eine beträchtliche Schmelzpunkterniedrigung ein. Wenn nun die Abkühlung der Schmelze schneller als in der erforderlichen Minimalzeit stattfindet, so kann keine Kristallisation vor sich gehen und die Masse erstarrt als Glas. Die maximale Gefrierpunktserniedrigung tritt, bekanntlich bei dem eutektischen Punkte oder beim Vorliegen fester Lösungen beim Minimum ein; es ist also zu erwarten, dafs je mehr ein Gemisch zweier Komponenten sich seiner Zusammensetzung nach dem eutektischen Punkte

nähert, um so gröfser seine Tendenz als Glas zu erstarren hervortreten wird. Die für die Kristallisation erforderliche Zeit ist dann wahrscheinlich so erheblich, dafs man sie bei Versuchen im Laboratorium nicht abwarten kann.

Auch in der Natur selbst, wo die Kristallisationsbedingungen viel günstiger sind, lassen sich derartige Erscheinungen beobachten. So berichtet Vogt, dafs die bei der Kristallisation der Eruptivmagmen restierende Flüssigkeit eine dem eutektischen Gemische sehr nahe kommende Zusammensetzung besitzt. Damit diese Restflüssigkeit vollständig kristallisiert, ist eine lange Zeit erforderlich; wo eine solche nicht zur Verfügung steht, erstarrt die Masse als eine Glasbasis.[1]

Zur Stütze seiner Anschauungen über die Glasbildung führt Vogt einige Beispiele an.

Als solches Beispiel erweisen sich die Gemische von Anorthit mit Äckermonith, Melilith und Gehlenit. Alle diese Minerale kristallisieren einzeln gut. Die Schmelzkurve des Gemisches von Anorthit und Melilith zeigt eine beträchtliche Schmelzpunkterniedrigung. Je mehr ein Gemisch dieser Mineralien sich dem eutektischen Punkte nähert, desto kleiner werden bei denselben Bedingungen die Dimensionen der ausgeschiedenen Kristalle. Die dem Eutektikum am nächsten kommenden Gemische erstarren bei schneller Abkühlung zu einer Glasmasse. Bei längerer Kristallisationszeit werden auch diese Gemische kristallisiert erhalten. Hieraus folgt also, dafs die Kristallisationszeit eines Gemisches mit abnehmender Schmelztemperatur zunimmt.[2]

Ferner teilt Vogt mit, dafs man bei der technischen Herstellung von Glas zur Gewinnung zähflüssiger nicht kristallisierter Massen, den kalkreichen und Kieselsäure enthaltenden Schmelzen eine hinreichende Menge von Natrium- und Kaliumhydroxyd zufügt. Hierdurch wird der Schmelzpunkt erniedrigt, und zwar so stark, dafs die Viskosität bei der Abkühlung bis zu der Temperatur, bei welcher die Kristallisation anfangen kann, sehr stark gestiegen ist. Unterhalb dieser Temperatur ist das Glas als eine übersättigte (oder unterkühlte) feste Lösung zu betrachten.[3]

Analoge Erscheinungen werden, wie bekannt, bei den sauren

---

[1] J. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II., (1903), S. 166.
[2] J. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II., S. 166—167.
[3] J. Vogt, Die Silikatschmelzlösungen II., S. 169.

an SiO_2 und Al_2O_3-reichen Schlacken aus dem Hochofenprozefs beobachtet.

Noch andere Forscher versuchten die Frage nach der Glasbildung in den Silikatmagmen aufzuklären. Stein gibt in seiner Arbeit an, dafs unter den tonerdehaltigen Silikaten Kalium- und Natriumleuzit als Glas erstarrte, K-Nephelin nur undeutlich kristallisierte, dafs ferner Na-Nephelin und Spodumen nur bei sehr langsamer Abkühlung kristallisierten, bei schneller dagegen zu einer amorphen Masse erstarrten.[1]

Einige Fälle von Glasbildung sind von Robert Wallace in seiner Arbeit angeführt worden. Wallace beobachtete, dafs eine Schmelze von Natrium- und Bariumsilikat — 50—70 % $BaSiO_3$ — schwierig kristallisiert erhalten werden konnten. Bisweilen kristallisierte der obere Teil, der untere dagegen erstarrte zu Glas. Bei längerer Kristallisationsdauer konnte die ganze Schmelze zum Kristallisieren gebracht werden.[2]

Beim Systeme $NaSiO_3 + MgSiO_3$ wurde in einem ausgedehnten Intervall des Schmelzdiagramms Glas erhalten. Ein Gemisch von 20—80 % $MgSiO_3$ kristallisiert nicht. Beim Gemische mit 20 % $MgSiO_3$ liefsen sich Sphäruliten beobachten. Das Gemisch mit 40 % Enstatit erstarrte unter allen möglichen Bedingungen zu einer amorphen Masse. Die reinen Komponenten kristallisierten dagegen gut. Nur das Kaliumsilikat erstarrte nach Robert Wallace als Glas.

Der Vergleich der oben angeführten Resultate mit den von mir bei den Systemen

$$MnSiO_3 + BaSiO_3,\ CaSiO_3 + BaSiO_3,\ MnSiO_3 + Na_2SiO_3$$

festgestellten führt zu der Annahme, dafs:

1. Die Bildung von Glas hauptsächlich beim Zusammenschmelzen mehrerer Mineralien beobachtet wird; während die einzelnen Mineralien gut ausgebildete Kristalle zeigen.

2. Je mehr sich das Gemisch seiner Zusammensetzung nach dem eutektischen Punkte oder bei Bildung fester Lösungen dem Schmelztemperaturminimum nähert, um so leichter erstarrt es zu Glas und um so erheblicher ist seine Kristallisationszeit.

3. Bei Erniedrigung des Schmelzpunktes von Gemischen — die ihr Maximum beim Eutektikum erreicht — steigt die Viskosi-

---

[1] Stein, Über die Darstellung einiger Silikate. *Z. anorg. Chem.* **55** (1907).

[2] R. Wallace, *Z. anorg. Chem.* **63** (1909).

tät des Systems so beträchtlich, dafs keine Kristallisation beginnen kann, und das ganze System als amorphes Glas erstarrt.

4. Hiermit erweist sich als Hauptfaktor bei der Kristallisation der Silikatmagmen aufser ihrer chemischen Zusammensetzung die Zeit, während welcher die Erstarrung der geschmolzenen Masse vor sich geht.

Die vorliegende Arbeit wurde zum Teil im mineralogischen Laboratorium, zum Teil im Laboratorium für allgemeine Chemie des St. Petersburger Polytechnischen Instituts ausgeführt. Herrn Prof. F. J. Levinsohn-Lessing, sowie Herrn S. F. Żemczużny spreche ich für die mir gewährte freundliche Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen besten Dank aus.

St. Petersburg, Polytechnisches Institut.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Januar 1911.

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

3. Mitteilung: Die Analyse von Ferrobromid.

Von

Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson und Victor Cobb.[1]

Mit 1 Figur im Text.

Einleitung.

Das Atomgewicht des Eisens ist bereits zweimal in diesem Laboratorium untersucht worden. Bei der ersten Untersuchung[2] erhielt man als Ergebnis einen Wert 55.883 (O = 16.000), der etwas niedriger war, als die zu jener Zeit allgemein benutzte Zahl 56.0. Das Ergebnis der zweiten Untersuchung,[3] 55.871 (Ag = 107.93) bestätigte den aus der Analyse des Oxyds sich ergebenden Wert so genau, dafs bei dem grofsen Unterschied der benutzten Methoden die Angelegenheit bis vor kurzer Zeit auf dem angegebenen Punkt gelassen wurde. Während der letzten Jahre haben sich die Beweise dafür, dafs der ältere Wert für das Atomgewicht von Silber 107.93 einige Hundertstel einer Einheit zu hoch ist, und dafs der wahrscheinliche Wert höchstens 107.88 beträgt, stark vermehrt. Mit diesem niedrigen Wert für Silber und einem entsprechend niedrigen Wert für Brom berechnet sich das Atomgewicht des Eisens aus der Analyse des Bromids zu 55.845. Die Übereinstimmung dieses korrigierten Wertes mit dem Ergebnis der Analyse des Oxyds ist keineswegs zufriedenstellend. Es wurde daher notwendig, wenn möglich die Ursache der Schwierigkeit ausfindig zu machen und festzustellen, welches der früheren Resultate die gröfsere Zuverlässigkeit besäfse.

Keine der oben erwähnten Methoden ist ganz frei von Schwierigkeiten. Bei der Oxydmethode würde sowohl die Gegenwart von magnetischem Oxyd im Ferrioxyd wie auch unvollständige Reduktion zu hohe Resultate verursacht haben. Da bei den Versuchen von Richards und Baxter das Oxyd hergestellt war aus dem Ni-

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Richards und Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **35** (1900), 253.

[3] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 245.

trat durch Glühen in Luft, so ist es nicht leicht zu glauben, dafs ein Fehler infolge der ersten Ursache vorhanden ist. Andererseits ist sehr langes Glühen bei einer hohen Temperatur im Wasserstoffstrom notwendig, um nur vollständige Reduktion des Oxyds zu Metall zu erreichen. Zwei Beweise für die vollständige Reduktion liefsen sich von Richards und Baxter erbringen. Der eine war Gewichtskonstanz des Metalles nach wiederholtem Erhitzen im Wasserstoff, der andere war vollständige Löslichkeit des Metalles in verdünnter Säure. Der eine von diesen Beweisen kann jedoch irreführend sein, da das Oxyd mit dem Metall derart bedeckt sein kann, dafs die weitere Reaktion mit dem Wasserstoff verhindert wird, während wohl bekannt ist, dafs die Löslichkeit des Ferrioxyds in Säure durch die Gegenwart von Ferrosalz vermehrt wird. Es ist wahr, dafs von dem Ferrioxyd eingeschlossene und während der Reduktion abgegebene Gase einen zu grofsen Gewichtsverlust bei der Reduktion bedingen und demnach das beobachtete Atomgewicht des Eisens erniedrigen. Es wurden jedoch sorgfältige Prüfungen auf okkludierte Gase ausgeführt, wobei sich keine erheblichen Mengen davon fanden.

Wenn auch die Analyse von Halogensalzen sich als eine der zufriedenstellendsten Methoden zur Atomgewichtsbestimmung erwiesen hat, enthielt doch die Analyse von Ferrobromid, wie sie Baxter ausführte, eine geringe Unsicherheit. Das Bromid wurde hergestellt durch Sublimation in Porzellanrohren und enthielt zwischen 0.1 und 0.2 % Natriumbromid, die aus dem Rohr stammten. Die Menge des Natriumbromids war leider nicht so konstant, wie man hätte wünschen können, so dafs die Korrektur, die man für diese Verunreinigung anbrachte, mit einem geringen Fehler behaftet sein kann.

Im ganzen jedoch scheint die Analyse von Ferrobromid befriedigender zu sein, und da Apparate aus geschmolzenem Quarz, die für die frühere Untersuchung noch nicht zur Verfügung standen, die Möglichkeit vieler Verbesserungen bei der Herstellung und Analyse des Salzes boten, entschlossen wir uns, bei der Wiederaufnahme dieses Gegenstandes die Analyse von Ferrobromid zu wiederholen.

Reinigung der Materialien.

Wasser. Das gewöhnliche destillierte Wasser des Laboratoriums wurde bei den vorläufigen Stufen der Reinigung einiger der für diese Untersuchung notwendigen Materialien verwendet, aber für

die meisten Zwecke wurde das vorrätige Wasser zweimal destilliert, zuerst aus alkalischer Permanganatlösung, dann nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure. Kühler aus Zinn kamen zur Anwendung und Gummi- und Korkverbindungen wurden vollständig vermieden. Im allgemeinen sammelte man das Wasser in Jenaer Glasflaschen, aber für besondere Zwecke benutzte man Platin- oder Quarzgefäfse.

Salpetersäure. Käufliche chemisch reine Salpetersäure wurde durch zwei Destillationen mit Quarzkühler gereinigt, wobei man das erste Drittel eines jeden Destillates verwarf. Die in dieser Weise destillierte Salpetersäure enthält nicht mehr als eine ganz geringe Spur Chlor, wenn die ursprüngliche Säure ziemlich rein war. Auch hier kamen Quarz- oder Platingefäfse zur Anwendung, wenn Spuren von Alkalien vermieden werden sollten.

Schwefelsäure. Die beste Säure des Handels wurde aus einer nicht tubulierten Glasretorte in eine luftgekühlte Flasche destilliert; den ersten Teil des Destillates verwarf man; diese Säure wurde niemals verwendet, wenn eine Spur Alkali schädlich sein könnte.

Ammoniak. Reines käufliches Ammoniak von spezifischem Gewicht 0.90 wurde in einer Flasche mit Glasstopfen erhitzt, und das entweichende Gas in reinstem Wasser aufgefangen.

Feste Reagenzien. Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Kalium- und Ammoniumoxalat und Oxalsäure wurden durch verschiedene Kristallisationen aus wässeriger Lösung unter Trocknung in der Zentrifuge gereinigt.

Silber. Die für diese Untersuchung benutzte Silberprobe wurde gereinigt nach Verfahren, die in diesem Laboratorium bereits sorgfältig geprüft sind.[1] Silberchlorid wurde aus stark saurer Lösung gefällt und nach sorgfältigem Waschen und Dekantieren durch Zucker und Natriumhydroxyd reduziert. Das Metall wusch man und schmolz es auf Kohle vor einem Gebläse, worauf man die Verunreinigungen von den Stücken durch Abscheuern mit Seesand und Ätzen mit verdünnter Salpetersäure entfernte. Die gereinigten Stücke wurden in Salpetersäure gelöst und die Lösung nach der Neutralisation mit Ammoniumformiat gefällt, das aus destillierten Materialien hergestellt war. Sodann wurde das Metall sorgfältig mit Wasser gewaschen, und mit gröfserer Sorgfalt als vorher

[1] Siehe besonders Richards und Wells, Pub. Carn. Inst. Nr. 28 (1905), 16; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 472.

in einem mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellantiegel geschmolzen. Die erhaltenen Stücke reinigte man wieder durch Ätzen mit verdünnter Salpetersäure und verwandelte sie dann in elektrolytische Kristalle in einer Zelle, in der eine konzentrierte, fast neutrale Silbernitratlösung als Elektrolyt diente, während einige der Stückchen als Anode benutzt wurden, und die Kathode aus einem Stück sehr reinem Silber von einer anderen Darstellung bestand. Nachdem die Kristalle sorgfältig mit Wasser gewaschen waren, schmolz man sie in einem Wasserstoffstrom in einem mit reinstem Kalk ausgekleideten Porzellanschiffchen. Das Schiffchen war mit einzelnen Abteilungen versehen, so dafs die Silberstückchen in Gröfse stark wechselten, von 2—5 g. Das Endprodukt wurde von anhängendem Kalk durch Ätzen mit verdünnter Salpetersäure befreit, und nach dem Waschen mit reinstem Wasser trocknete man es zuerst in Luft bei 100°, schliefslich im Vakuum bei etwa 500°.

Eine zweite Probe wurde in ganz ähnlicher Weise von Dr. H. C. Chapin[1] für die Arbeit über das Atomgewicht von Neodym hergestellt. Hierbei allerdings war es notwendig, das Produkt mit Hilfe einer Juweliersäge in kleinere Stücke zu zerschneiden. Verunreinigungen an der Oberfläche mit Eisen aus der Säge wurden entfernt durch Ätzen mit mehreren Portionen verdünnter Salpetersäure, bis diese frei von Eisen blieb. Diese Probe kam nur bei den Analysen 13 und 27 zur Anwendung. Beide Proben hatten schon Verwendung gefunden bei der Atomgewichtsbestimmung von Jod und Silber und es hatte sich gezeigt, dafs sie Resultate ergeben, die mit denen anderer sehr reiner Silberproben übereinstimmen.[2]

Bromwasserstoffsäure. Diese Substanz wurde hergestellt aus Brom, das man sorgfältig von Chlor und Jod befreit hatte durch Verfahren, die sich für diesen Zweck in unserem Laboratorium bereits als wirksam erwiesen hatten. Käufliches Brom destillierte man zuerst aus einer Lösung in wässerigem Kaliumbromid. Ein Teil dieses Produktes verwandelte man sodann in Kaliumbromid durch Zusatz einer Lösung des zweimal kristallisierten Kaliumoxalats, und den Rest des Broms destillierte man aus einer Lösung in diesem Kaliumbromid, das auf jeden Fall fast frei von Chlorid gewesen sein mufs. Obwohl bei diesen zwei Destillationen aus Bromidlösung das Brom sehr wirksam von Chlor befreit sein mufste,

[1] *Proc. Amer. Acad.* **46** (1910), 213; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33** (1911), 16.
[2] Baxter, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 1591.

wurde später noch eine weitere Destillation ausgeführt. Der nächste Schritt bestand in der Umwandlung des Broms in Bromwasserstoffsäure. Wasserstoff, hergestellt durch die Einwirkung von Wasser auf „Hydron“, wurde gereinigt und getrocknet durch Waschen mit Wasser und Leiten über geschmolzenes Kaliumhydroxyd. Dieser Wasserstoff wurde mit der sehr nahezu äquivalenten Menge Brom beladen, indem man ihn bei etwa 45° durch das letztere hindurchstreichen liefs; das Gemisch leitete man über platinierten Asbest in einem Hartglasrohr. Die entstehende Bromwasserstoffsäure wurde vom reinsten Wasser absorbiert. Es ist nicht erforderlich zu betonen, dafs beim Apparat für die Synthese von Bromwasserstoff nirgends Kork oder Gummiverbindungen benutzt wurden, ausgenommen zur Verbindung des Wasserstofferzeugers mit dem Reinigungsapparat. Um die Bromwasserstoffsäure von Jod zu befreien, kochte man die Lösung zweimal eine Zeitlang unter Zusatz einer geringen Menge des Brompräparates, das bei der Herstellung der Säure verwendet worden war, und schliefslich mit einer geringen Menge chlorfreiem Kaliumpermanganat. Die Bromwasserstoffsäure wurde sodann destilliert und hierauf in Brom umgewandelt durch Erhitzen mit einer beinahe äquivalenten Menge von chlorfreiem Permanganat. Auf diese Weise kam eine dritte Destillation aus Bromidlösung zustande, da nur $^5/_8$ des Broms freigemacht werden. Das Brom wurde wieder in der bereits beschriebenen Weise in Bromwasserstoffsäure umgewandelt, und die Säurelösung befreite man vom überschüssigen Halogen durch Kochen und schliefslich durch Destillation. Drei verschiedene Bromwasserstoffpräparate, die alle in gleicher Weise hergestellt waren, gaben identische Werte, soweit dies bestimmbar war.

Rauchende Bromwasserstoffsäure wurde hergestellt durch Sättigen der konstant siedenden Lösung bei 0° mit synthetischem Bromwasserstoffgas. Besondere Sorgfalt verwandte man darauf, einen Überschufs an Brom in dem zur Synthese dienenden Apparat zu vermeiden.

Eisen. Die Darstellung von reinem Eisen ist in den früheren Arbeiten über das Atomgewicht dieses Elementes besprochen worden. Im wesentlichen kamen dieselben Methoden bei den drei Proben zur Anwendung, die bei dieser Untersuchung benutzt wurden.

Probe A wurde hergestellt aus sehr reinem Eisendraht. Nachdem man ihn in destillierter Salpetersäure aufgelöst hatte, kristallisierte man das Ferrinitrat dreimal aus konzentrierter Salpetersäure unter Trocknung in der Zentrifuge nach jeder Kristallisation.

Alle diese Operationen, auch das Zentrifugieren, erfolgten in Platingefäfsen.

Das Nitrat wurde sodann getrocknet und z. T. zersetzt durch Erhitzen in einer Platinschale im elektrischen Ofen. Das entstehende Gemisch von Oxyd und basischem Nitrat reduzierte man zu Metall durch Ammoniak, das man aus einer konzentrierten Lösung mit festem Natriumhydroxyd entwickelte und mit demselben Material trocknete. Bei der Reduktion befand sich das Oxyd in Porzellanschiffchen, die in einem Hartglasrohr standen. Bei dem Apparat kamen überall zusammengeschmolzene oder eingeschliffene Verbindungen zur Anwendung. Diese Metallprobe diente nur für vorläufige Versuche.

Sehr reines metallisches Eisen, dargestellt von der „American Rolling Mills Co.“ diente als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von Probe B. Es enthielt 0.19 % Schwefel, 0.003 % Phosphor, 0.018 % Kohle, 0.05 % Kupfer und Spuren von Kieselsäure und Mangan.

Bei der Reinigung dieses Materials ging man denselben Weg wie bei Probe A; nur kristallisierte man das Nitrat fünfmal aus konzentrierter Salpetersäure um und reduzierte das Oxyd in Wasserstoff, der elektrolytisch aus einer Lösung von Kaliumhydroxyd hergestellt und mit festem Kaliumhydroxyd getrocknet war.

Die Reinigung von Probe C erfolgte noch sorgfältiger. Auch hier kam die Metallprobe von der American Rolling Mills Co. zur Anwendung. Der Eisenblock, der von einem gröfseren Stück abgesägt war, wurde zuerst mit Äther, dann mit Alkohol und schliefslich mit Wasser gewaschen. Eine Oberflächenschicht entfernte man dann durch Ätzen mit verdünnter Salpetersäure, worauf man den Block wieder mit Wasser wusch. Beim Auflösen des Metalles in verdünnter Chlorwasserstoffsäure blieb eine geringe Menge unlöslicher Substanz zurück, die aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich aus Kohle bestand. Ohne Filtration verdünnte man dann die Lösung mit Wasser und behandelte sie eine Zeitlang mit Schwefelwasserstoff, worauf dann ein geringer Niederschlag, der hauptsächlich aus Schwefel und Kupfersulfid bestand, durch Filtration entfernt wurde. Bei weiterer zweimaliger Behandlung der Lösung mit Schwefelwasserstoff fiel nur Schwefel aus. Auf diese Weise müssen alle Metalle, deren Sulfide in Säuren unlöslich sind, bis auf Spuren entfernt worden sein.

Um das Eisen insbesondere von Kobalt und Nickel zu befreien,

wurde es demnächst durch Ammoniak als Ferrihydroxyd gefällt. Zuerst oxydierte man die Ferrochloridlösung durch Kochen mit einer beträchtlichen Menge Salpetersäure und nach dem Verdünnen goſs man sie unter fortwährendem Rühren in eine heiſse Lösung von umkristallisierten Ammoniumnitrat, die einen sehr groſsen Überschuſs von frisch destilliertem Ammoniak enthielt. Der Niederschlag wurde dann vielfach durch Dekantation gewaschen. Nach dem Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure wiederholte man die Operation. Vorläufige Versuche mit Eisen, das bekannte Mengen Nickel enhielt, zeigten, daſs diese Methode in zuverlässiger Weise Spuren des letzteren Elementes zu entfernen gestattet, obwohl die vollständige Beseitigung groſser Mengen relativ langsam vor sich ging. Es ist zu bemerken, daſs bei der starken Annäherung der Atomgewichte von Kobalt und Nickel an das des Eisens der Einfluſs einer sehr beträchtlichen Menge von Kobalt- oder Nickelbromid im Ferrobromid nur gering sein würde.

Der nächste Schritt bestand darin, das Ferrihydroxyd in destillierter Schwefelsäure zu lösen und das Eisen elektrolytisch aus dem Ferri- in den Ferrozustand überzuführen. Dies geschah in einer groſsen Platinschale als Kathode mit einer Platinspirale von kleiner Oberfläche als Anode. Die Lösung von Ferrisulfat wurde zuerst konzentriert, so daſs beim Abkühlen der reduzierten Lösung Ferrosulfat auskristallisierte. Nach Entfernung der Kristalle setzte man die Elektrolyse fort und erhielt dann eine weitere Menge Kristalle. Durch mehrfache Wiederholung dieser Operationen konnte man schlieſslich fast die gesamte Menge des Eisens als Ferrosulfat wieder gewinnen. Es wurde dann metallisches Eisen elektrolytisch auf einer Platinschale aus einer konzentrierten Lösung von umkristallisiertem Ammoniumoxalat niedergeschlagen. Während der Elektrolyse schied sich auf der Anode kein Mangandioxyd ab, woraus sich ergab, daſs das Material im wesentlichen von diesem Element frei war. Der metallische Niederschlag wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und in der reinsten Salpetersäure aufgelöst. Es blieb ein geringer unlöslicher Rückstand von Kohle zurück, der durch Filtration in einem Filtrierapparat, welcher ganz aus Quarz und Platin bestand, über Asbest entfernt wurde. Der Asbest war eine Zeitlang mit Königswasser behandelt worden, um lösliche Bestandteile zu entfernen, und sorgfältig mit Wasser auszuwaschen. Bei der Kristallisation des Ferrosulfates und der elektrolytischen Abscheidung des Metalles müssen sowohl Aluminium, wie Chrom und die Alkalien nebst

Kieselsäure entfernt worden sein. Die weitere Behandlung dieser Probe erfolgte genau so wie bei Probe B.

Ferrobromid. Ferrobromid wurde hergestellt durch Auflösen der verschiedenen Präparate von reinem Eisen in einer konstant siedenden Lösung von Bromwasserstoffsäure in einer Quarzschale. Die Säure war durch einen Quarzkühler frisch destilliert und wurde in einem Quarzgefäfs aufgefangen. Obwohl die Reduktion des Ferrioxyds zu Metall wahrscheinlich mehr oder weniger unvollständig erfolgt war, gaben doch alle drei Eisenproben vollkommen klare Lösungen. Zuerst brachte man die Eisenlösung in einen sehr grofsen mit reinem Wasserstoff gefüllten Exsikkator und verdampfte die Lösung in diesem zur Kristallisation durch eine innerhalb des aus Platindraht Exsikkators befindliche Heizvorrichtung. Die Kristalle wurden schnell aus der Lösung entfernt und in Goochtiegeln aus Platin in der Zentrifuge getrocknet. Obwohl sich ein Teil des Materiales bei dieser Operation zu Ferribromid oxydierte, verhinderte doch der grofse Überschufs an Ferrosalz wirksam eine Auflösung des Platins. Die Kristalle von Ferrobromid wurden dann in ähnlicher Weise aus Bromwasserstoffsäure von konstantem Siedepunkt in einer Quarzschale umkristallisiert und blieben dann nach dem Trocknen in der Zentrifuge in einer Quarzschale im Exsikkator über festem Kaliumhydroxyd stehen. Probe A von Ferrobromid wurde auf diese Weise aus Probe A von Eisen bereitet.

Die Probe B von Ferrobromid erhielt man aus dem Eisen B im wesentlichen in derselben Weise. Nur erwies es sich bei der Darstellung dieses Präparates als geeigneter, das Eisen in Bromwasserstoffsäure an der Luft auf einem elektrischen Ofen so schnell wie möglich zu lösen und an der Luft zu kristallisieren. Obwohl unvermeidlich in gewissem Umfange Oxydation eintrat, ging doch der gröfsere Teil des Ferrisalzes in die Mutterlaugen. Da während der folgenden Darstellung des Ferrobromids für die Wägung alles Ferrisalz zersetzt wird, so hat eine geringe Oxydation keine üblen Folgen. Probe B von Ferrobromid wurde dreimal aus bromwasserstoffsaurer Lösung umkristallisiert.

Probe C_1 von Ferrobromid wurde in derselben Weise hergestellt aus Probe C von Eisen und fünfmal aus Bromwasserstoffsäure kristallisiert. Probe C_2 erhielt man aus den Mutterlaugen von Probe C_1 nach dem Verdampfen und Reduktion mit metallischem Eisen; es wurde fünfmal umkristallisiert. Probe C_3 war Probe C_1 ähnlich, nur wurde die bromwasserstoffsaure Lösung vom Ferrobromid

durch Asbest in dem Platin-Quarz-Filtrierrohr filtriert und dann das Salz viermal umkristallisiert. Der Asbest wurde vor dem Gebrauch mit Bromwasserstoff von konstantem Siedepunkt digeriert.

Darstellung und Trocknen von Ferrobromid für die Analyse.

Wie bei der Analyse vieler anderer Metallbromide in diesem Laboratorium wurde das Ferrobromid für die Wägung vorbereitet durch Schmelzen in einem Strom von Stickstoff- und Bromwasserstoffgas. Bei der früheren Untersuchung von Ferrobromid war Schmelzen nicht notwendig, da das Salz hergestellt war durch Sublimation in einem Strom von trockenen Gasen, und demnach nur oberflächliche Feuchtigkeit und Ferrisalz enthielt, die durch Erhitzen auf eine Temperatur unterhalb des Schmelzpunktes entfernt werden konnten. Jetzt jedoch enthielt das Salz wenigstens 4 Molekel Kristallwasser und möglicherweise eingeschlossenes Ferribromid. Während es sich bei verschiedenen neueren Untersuchungen[1] als möglich erwiesen hat, Kristallwasser fast vollständig zu vertreiben, indem man die Kristalle auf eine Temperatur erhitzt, bei der sie ohne zu schmelzen ihr Wasser abgeben, scheinen Spuren von Feuchtigkeit unweigerlich zurückgehalten zu werden. Demnach war es überaus wünschenswert, das Ferrobromid zu schmelzen.

Der Ausführung dieser Operation stellten sich verschiedene Schwierigkeiten in den Weg. Zunächst bildete sich bei verschiedenen vorläufigen Versuchen, wo das Bromid in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoff in einem Platinschiffchen erhitzt wurde, eine oberflächliche Legierung von Eisen und Platin. Ob dies bedingt war durch die Dissoziation des Salzes oder durch eine geringe Menge Wasserstoff im Stickstoff wurde nicht bestimmt. Da Baxter und Coffin[2] einer ähnlichen Schwierigkeit bei der Schmelzung von Kobaltchlorid in einem Strom von reinem Chlorwasserstoff begegneten, so neigte man zu dem Glauben, dafs die erstere Erklärung die richtige sei. Das einzige andere Material, das zur Aufnahme des Salzes während des Schmelzens zur Verfügung stand, war geschmolzener Quarz. Glücklicherweise ergaben die Versuche, dafs Ferrobromid in einem Schiffchen von diesem Material in einer Bromwasserstoffatmosphäre geschmolzen werden konnte, ohne merklich das Quarzschiffchen anzugreifen und ohne Zersetzung des Salzes.

[1] Baxter und Tilley, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **31** (1909), 210. — Baxter and Chapin, *Proc. Amer. Acad.* **46** (1910), 237; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **33**, 21.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1584.

Die zweite Schwierigkeit lag in der Bereitung von reinem Bromwasserstoffgas. Bei den meisten früheren Untersuchungen in diesem Laboratorium bestand das Verfahren darin, dafs man Stickstoff mit Brom sättigte und dann das Gemisch durch konzentrierte Bromwasserstoffsäure mit rotem Phosphor durchtreten liefs. Bevor die Bromwasserstoffsäure mit dem Gas gesättigt war, und nachdem sich eine beträchtliche Menge von Phosphorsäure in der Lösung angesammelt hatte, beginnen offenbar flüchtige Phosphorverbindungen das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoffgas zu begleiten,[1] selbst wenn man es in einer Reihe von U-Röhren mit gesättigter Bromwasserstoffsäure wäscht. Dies Verfahren wurde deswegen nur bei drei der vorläufigen Versuche angewandt.

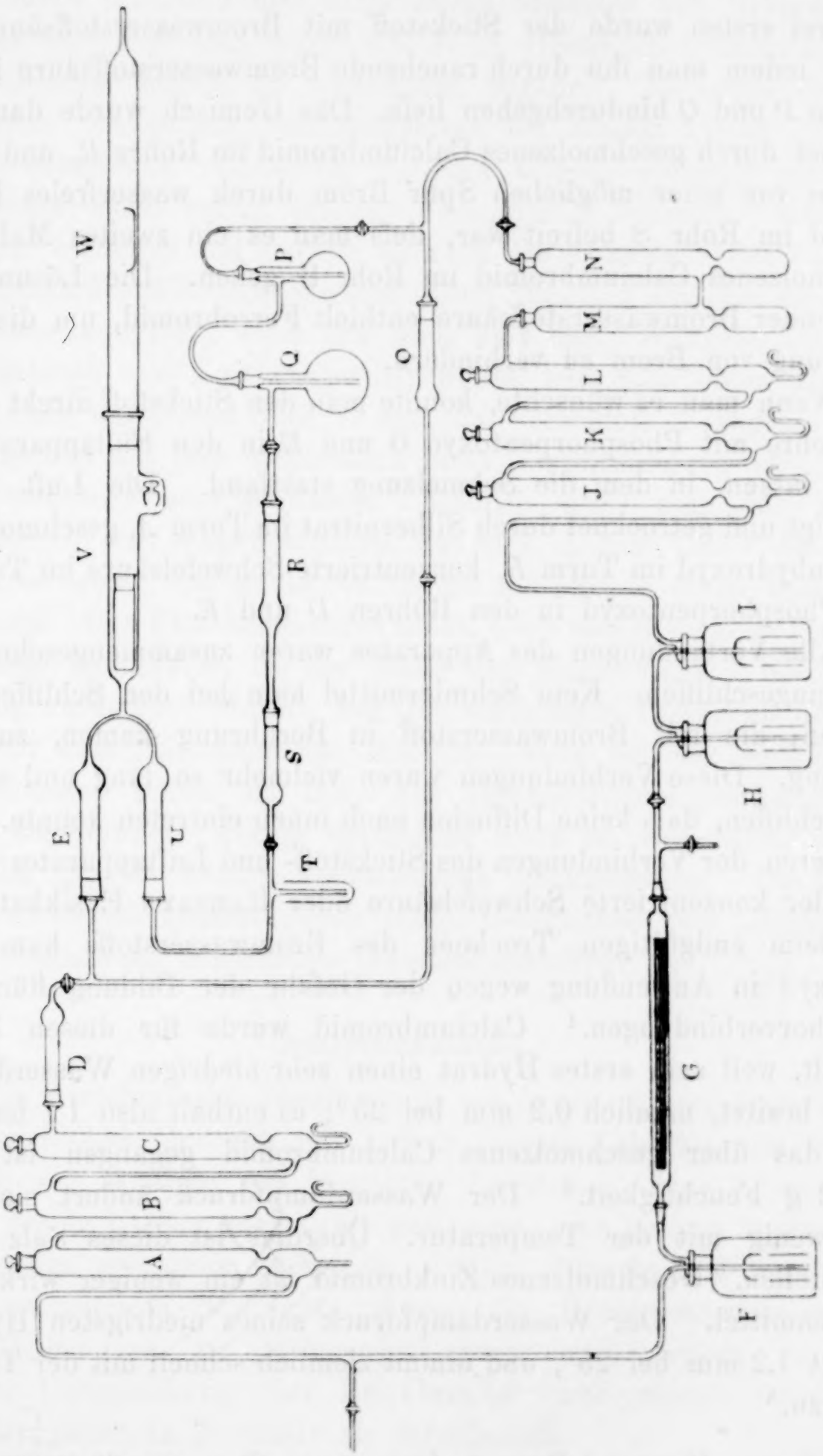
Die von Richards und Hönigschmid[2] beim Schmelzen von Calciumbromid benutzte Methode, die darin bestand, dafs Wasserstoff mit Brom gesättigt und über heifses Platin geleitet wurde, ist für Ferrobromid nicht geeignet wegen des gelegentlichen grofsen Überschusses von Wasserstoff im Bromwasserstoffgas. Eine zufriedenstellendere Methode bestand darin, dafs man Stickstoff mit Bromwasserstoffgas belud, indem man ihn durch rauchende Bromwasserstoffsäure gehen liefs. Auf diese Weise wurde jede Möglichkeit der Verunreinigung mit Phosphor vermieden.

Der Apparat zur Herstellung der verschiedenen Gase war folgendermafsen zusammengesetzt: Stickstoff erhielt man durch Leiten von Luft durch eine konzentrierte Ammoniaklösung in der Flasche *F* (siehe Figur) und dann über heifse Kupfergaze in dem Hartglasrohr *G*. Der Überschufs an Ammoniak wurde entfernt durch verdünnte Schwefelsäure in den Flaschen *H* und *I*. Das Gas wurde dann durch einen Turm *J* geschickt, der mit Perlen gefüllt war, die mit Silbernitratlösung befeuchtet waren, zwei ähnliche Türme *K* und *L* enthielten verdünnte Schwefelsäure, um die letzten Spuren von Ammoniak zu entfernen, und zwei Türme *M* und *N* waren mit Stücken von geschmolzenem Kaliumhydroxyd gefüllt, um Kohlendioxyd und Feuchtigkeit zu absorbieren. Bei den ersten drei Versuchen ging das teilweise getrocknete Gas, nachdem es durch Brom in einer kleinen Fasche hindurchgeleitet war, in eine zweite Flasche mit konzentrierter Bromwasserstofflösung, in der sorgfältig ausgewaschener roter Phosphor suspendiert war, um das Brom in Bromwasserstoff zu verwandeln. Ein U-Rohr, das gleichfalls roten Phos-

[1] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 247.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **32** (1910), 1583.

phor und Bromwasserstofflösung enthielt, entfernte Spuren von Brom, die der Reduktion in der Flasche entgangen waren. Zwei weitere



U-Rohre enthielten Perlen, die nur mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure befeuchtet waren. Diese diente zur Entfernung von flüch-

tigen Phosphorverbindungen. Schliefslich wurde das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoffgas sorgfältig getrocknet durch geschmolzenes Calciumbromid. Bei allen Versuchen mit Ausnahme der drei ersten wurde der Stickstoff mit Bromwasserstoffsäure beladen, indem man ihn durch rauchende Bromwasserstoffsäure in den Kugeln *P* und *Q* hindurchgehen liefs. Das Gemisch wurde dann getrocknet durch geschmolzenes Calciumbromid im Rohre *R*, und nachdem es von einer möglichen Spur Brom durch wasserfreies Ferrobromid im Rohr *S* befreit war, liefs man es ein zweites Mal über geschmolzenes Calciumbromid im Rohr **U** gehen. Die Lösung von rauchender Bromwasserstoffsäure enthielt Ferrobromid, um die Entwickelung von Brom zu verhindern.

Wenn man es wünschte, konnte man den Stickstoff direkt durch die Rohre mit Phosphorpentoxyd *O* und *E* in den Füllapparat *VW* treten lassen, in dem die Schmelzung stattfand. Die Luft wurde gereinigt und getrocknet durch Silbernitrat im Turm *A*, geschmolzenes Kaliumhydroxyd im Turm *B*, konzentrierte Schwefelsäure im Turm *C* und Phosphorpentoxyd in den Röhren *D* und *E*.

Alle Verbindungen des Apparates waren zusammengeschmolzen oder eingeschliffen. Kein Schmiermittel kam bei den Schliffen und Hähnen, die mit Bromwasserstoff in Berührung kamen, zur Anwendung. Diese Verbindungen waren vielmehr so lang und so gut eingeschliffen, dafs keine Diffusion nach innen eintreten konnte. Zum Schmieren der Verbindungen des Stickstoff- und Luftapparates diente entweder konzentrierte Schwefelsäure oder Ramsays Exsikkatorfett.

Beim endgültigen Trocknen des Bromwasserstoffs kam kein Pentoxyd in Anwendung wegen der Gefahr der Bildung flüchtiger Phosphorverbindungen.[1] Calciumbromid wurde für diesen Zweck gewählt, weil sein erstes Hydrat einen sehr niedrigen Wasserdampfdruck besitzt, nämlich 0.2 mm bei 25°; es enthält also 1 l feuchtes Gas, das über geschmolzenes Calciumbromid gegangen ist, nur 0.0002 g Feuchtigkeit.[2] Der Wasserdampfdruck ändert sich nur sehr wenig mit der Temperatur. Überdies ist dieses Salz leicht herzustellen. Geschmolzenes Zinkbromid ist ein weniger wirksames Trockenmittel. Der Wasserdampfdruck seines niedrigsten Hydrats beträgt 1.2 mm bei 25°, und nimmt ziemlich schnell mit der Temperatur zu.[3]

[1] Baxter, Hines und Frevert, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 779.
[2] Aus noch nicht veröffentlichten Resultaten von Baxter und Warren.
[3] Nach den gleichen Autoren.

Das Ferrobromid in dem gewogenen Quarzschiffchen wurde in das Erhitzungsrohr *W* des Füllapparates[1] gesetzt und, nachdem die Luft durch Stickstoff und dann durch Stickstoff und Bromwasserstoffgas verdrängt war, wurde das Rohr allmählich erhitzt, bis das Kristallwasser schnell zu verdampfen begann.[2] Es zeigte sich nie irgendeine Andeutung von Schmelzen bei diesem Punkt. Sobald die Entwässerung vollständig zu sein schien, steigerte man die Temperatur noch weiter, bis das Ferrobromid schmolz. Man liefs das Salz erstarren und ersetzte während des Abkühlens das Gemisch von Stickstoff und Bromwasserstoff durch Stickstoff und dies wiederum durch trockene Luft, wenn das Rohr kalt war. Während das Rohr mit Stickstoff und Luft ausgespült wurde, liefs man einen Teil des Gasstromes durch das Rohr *U* und den Verschluſs *T* langsam rückwärts gehen, um jede Möglichkeit einer Verunreinigung mit Bromwasserstoffsäure auszuschliefsen. Endlich stiefs man das Wägeschiffchen in das Wägefläschchen, das sich in dem Teil *V* des Füllapparates befand, und setzte den Stopfen auf, alles in einem trockenen Luftstrom. Das Fläschchen nebst Inhalt blieb immer mehrere Stunden in einem Exsikkator, in der Nähe der Wage stehen, bevor die Wägung ausgeführt wurde. Bei den vorläufigen Versuchen bestand das Rohr zum Schmelzen aus Hartglas, aber bei der endgültigen Versuchsreihe wurde ein Rohr aus durchsichtigem geschmolzenen Quarz angewendet. Dieses Quarzrohr blieb im wesentlichen während der ganzen letzten Versuchsreihe unangegriffen. Das Rohr wurde elektrisch geheizt durch einen beweglichen mit „Nichrom"-Widerstandsdraht bewickelten Glimmerheizkörper.

Analysenmethode.

Das Verfahren der Bestimmung von Brom im Ferrobromid war im wesentlichen identisch mit dem in diesem Laboratorium bereits vielfach zur Analyse von Bromiden benutzten. Eine Lösung des Salzes wurde titriert gegen eine gewogene, sehr nahezu äquivalente Silbermenge und dann wurde das gefällte Silberbromid gesammelt und gravimetrisch bestimmt. Wegen der Reduktionswirkung von Ferrosalzlösungen auf Silbersalze erwies sich jedoch bei der früheren Untersuchung über Eisenbromid vorhergehende Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz als erforderlich.

---

[1] Richards und Parker, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

[2] Bei etwa 200°, Dammer, Handbuch d. anorg. Chem. IV, S. 761.

Das Salz wurde in ungefähr 200 ccm reinem Wasser, das mit zwei Tropfen frisch destillierter Schwefelsäure versetzt war, aufgelöst. Die Säure war notwendig, weil Ferrobromid nach der Auflösung in reinem Wasser sich schnell oxydiert und dann einen reichlichen Niederschlag von basischem Salz liefert. Nach dem Verdünnen auf wenigstens 600 ccm in einer Fällungsflasche mit Glasstopfen von 3 l Inhalt wurde eine Lösung zugesetzt, die 99% der theoretisch zur völligen Oxydation erforderlichen Menge von 3mal umkristallisiertem Kaliumbichromat und 5% mehr als die theoretische Menge an destillierter Schwefelsäure enthielt. Um einen Bromverlust durch Verdampfen von der Oberfläche der Lösung zu verhindern, führte man das Bichromat durch einen Trichter mit dünner Spitze ein, dessen Rohr bis auf den Boden des Gefäfses ging. Man liefs die Lösungen sich vollständig durch Diffusion mischen, wobei man durch gelegentliches sehr vorsichtiges Schütteln nachhalf, und hielt die Flasche eine Zeit nach Einführung des Bichromats geschlossen. Wird die Oxydation in dieser Weise ausgeführt, so kann durchaus kein Anzeichen für das Auftreten von Brom in der Atmosphäre über der Lösung gefunden werden, obwohl wir durch Versuche feststellen konnten, dafs weniger als 0.01 mg Brom, leicht durch den Geruch in einem leeren 3-Literkolben nachgewiesen werden konnte.

Nahezu die genaue Menge von reinstem Silber, die sich mit dem Ferrobromid vereinigt, wurde ausgewogen und in frisch destillierter, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst und zwar in einer Flasche, die eine Kugelsäule trug, um möglicherweise verspritzte Flüssigkeit zurückzuhalten. Die Lösung wurde weiter verdünnt und erhitzt, bis sie frei von Stickoxyden war, dann verdünnte man sie, bis ihre Lösung nicht mehr als 0.1-norm. war. Diese Lösung setzte man sodann zu der Ferrobromidlösung hinzu, die gleichfalls auf weniger als 0.1-norm. verdünnt war. Nachdem man sorgfältig durch Schütteln gemischt hatte, liefs man die Flasche mehrere Tage unter gelegentlichem Schütteln stehen, bis die obenstehende Flüssigkeit vollkommen klar war. Die Lösung prüfte man dann auf einen Überschufs an Brom oder Silber in einem Nephelometer,[1] wobei man alle Vorsichtsmafsregeln einhielt, die bei diesem Instrument erforderlich sind. Fand man einen Mangel an Brom oder Silber, so setzte man die nötige Menge einer 0.001-

[1] Richards und Wells, *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 235; **35** (1906), 510.

Normallösung von Natriumbromid oder Silbernitrat hinzu, und wiederholte das Schütteln und das Prüfen. Hiermit fuhr man fort, bis die Mengen Brom und Silber äquivalent waren. Die zur Prüfung verwendeten Proben entfernte man, da die darin enthaltenen Mengen von Silber und Brom zu vernachlässigen waren.

Um zu bestimmen, ob merkliche Okklusion stattgefunden hatte, liefs man bei Analyse 9 und 25, sowie 13 und 27 die Niederschläge 3 und 2 Wochen, nachdem der Endpunkt offenbar erreicht war, in Berührung mit den Mutterlaugen stehen. Es konnte keine Änderung im Endpunkt mit der Zeit aufgefunden werden. Bei den Analysen 13 und 27 wurde überdies die Fällung in umgekehrter Folge ausgeführt, indem man die Bromidlösung zur Silberlösung zusetzte. Die Ergebnisse dieser Analysen wichen von denen der anderen nicht ab. Ein weiterer Beweis dafür, dafs keine Okklusion stattfand, ergibt sich aus dem Verhältnis von Silber zu Silberbromid (s. S. 341).

Nachdem bei jeder Analyse der genaue Endpunkt erreicht war, wurde ein Überschufs von etwa 0.6 cg Silbernitrat hinzugefügt, und der Kolben wiederum sorgfältig geschüttelt. Wenn die überstehende Flüssigkeit klar war, wusch man den Niederschlag sorgfältig mit reinem Wasser und sammelte ihn auf einem Gooch-Monroe-Neubauertiegel, der bei 170° auf konstantes Gewicht in einem elektrischen Ofen erhitzt war. Tiegel und Inhalt wurden vor der Wägung etwa 15 Stunden bei derselben Temperatur im elektrischen Ofen erhitzt. Den gröfseren Teil des Silberbromids brachte man in einen Porzellantiegel und bestimmte die verbleibende Feuchtigkeit durch Ermittelung des Gewichtsverlustes beim Schmelzen. Mit zwei Ausnahmen war das geschmolzene Silberbromid hellgelb und durchsichtig. Bei diesen zwei Analysen sah man rote Teilchen einer Eisenverbindung im Bromid, und die Ergebnisse dieser Analysen waren niedriger als die der anderen. Die beiden Analysen sind nicht in die Tabelle aufgenommen.

Die Fällungsflasche wurde sorgfältig mit Ammoniak ausgespült, und der Silberbromidgehalt der Lösung nephelometrisch mit bekannten Bromidlösungen verglichen. Die auf diesem Wege gefundene Menge war immer geringer als 0.1 mg.

Während Silberbromid im wesentlichen in einer Lösung, die Bromid oder Silbersalz enthält, unlöslich ist, löst es sich etwas in reinem Wasser. Die ersten Waschwässer lösten wegen des überschüssigen Silbernitrats im Filtrat ohne Zweifel keine merklichen

Mengen des Bromids. Selbst die späteren Waschwässer, deren Menge ungefähr 1 l betrug, konnten kaum mit Bromid gesättigt sein. Die bei jeder Analyse angebrachte Korrektur für die Löslichkeit des Silberbromids, 0.0001 g im Liter, kann sicher von der richtigen nicht weit entfernt sein.[1]

Waage und Gewichte.

Alle Wägungen erfolgten auf einer Trömnerwage Nr. 10, die bis auf 0.02 mg empfindlich war. Die goldplattierten Messinggewichte wurden von Zeit zu Zeit nach einem von RICHARDS[2] beschriebenen Verfahren geeicht. Es fanden sich aber keine Abweichungen von mehr als einigen Hundertsteln Milligrammen. Änderungen der Gewichte von Gefäfsen infolge von atmosphärischen Änderungen vermied man durch Benutzung von Gegengewichten aus demselben Material und nahezu von derselben Gröfse und demselben Volumen. Die folgenden Vakuumkorrekturen kamen zur Anwendung.

	Spez. Gew.	Vakuumkorrektur
Gewichte	8.3[3]	—
Silber	10.49[4]	−0.000031
Silberbromid	6.473[5]	+0.000041
Ferrobromid	4.636[6]	+0.000114

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse aller zu Ende geführten Analysen aufgenommen mit Ausnahme von dreien, bei denen sich Fehler gezeigt hatten. Die analytische Arbeit ist vollständig von Herrn THORVALDSON ausgeführt worden.

Bei der Bestimmung des wahrscheinlichen Wertes für das Atomgewicht von Eisen aus den angeführten Daten mufs man durchaus im Auge behalten, dafs die ersten Versuche einer Reihe fast immer von zufälligen Versuchsfehlern beeinflufst sind, die bei späteren Versuchen zum grofsen Teile ausgeschaltet werden. Überdies waren

[1] BÖTTGER findet die Löslichkeit zu 0.00008 g / Liter bei 20° (*Zeitschr. phys. Chem.* **46** (1903), 602. — KOHLRAUSCH gibt den Wert 0.00010 bei 21°; ebendas. **50** (1905), 356.

[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **22** (1900), 144.

[3] BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 209; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28**, 1321.

[4] RICHARDS und WELLS, Pub. Car. Inst. Nr. **28** (1905), 11; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **27**, 466.

[5] BAXTER und HINES, *Amer. Chem. Journ.* **31** (1904), 224.

[6] BAXTER, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 251.

Atomgewicht von Eisen.

Ag = 107.88 Br = 79.916

Vorläufige Reihe I. $FeBr_2 : 2\,Ag$

Nr. der Analyse	Probe $FeBr_2$	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von Ag im Vakuum g	Gew. vom zugesetzten Ag g	Korr. Gew. von Ag im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2\,Ag$	Atomgewicht von Eisen
1	A	3.45339	3.45441	0.00040	3.45481	0.999589	55.840
2	A	3.04933	3.05030	0.00025	3.05055	0.999600	55.841
3	A	2.9007	2.9018	0.0001	2.9019	0.999586	55.839
4	B	3.0873	3.0884	0.0001	3.0885	0.999611	55.844
5	B	3.50278	3.50416	0.00010	3.50426	0.999577	55.837
6	B	4.05239	4.05379	0.00025	4.05404	0.999593	55.840
7	B	4.08516	4.08653	0.00030	4.08683	0.999593	55.840
					Mittel:	0.999593	55.840

Endreihe I. $FeBr_2 : 2\,Ag$.

Nr. der Analyse	Probe $FeBr_2$	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von Ag im Vakuum g	Gew. v. zugefügt. oder abgezogenem Ag, g	Korr. Gew. Ag im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2\,Ag$	Atomgewicht von Eisen
8	B	5.03555	5.03769	0.00005	5.03774	0.999565	55.834
9	C_2	6.06309	6.06557	0.00000	6.06557	0.999592	55.840
10	C_2	5.59258	5.59492	−0.00010	5.59482	0.999599	55.842
11	C_1	5.89767	5.90014	0.00000	5.90014	0.999581	55.838
12	C_1	4.48546	4.48732	0.00010	4.48742	0.999563	55.834
13	B	5.41562	5.41794	0.00005	5.41799	0.999563	55.834
14	A	6.50002	6.50272	0.00005	6.50277	0.999577	55.837
15	C_1	3.56564	3.56719	0.00000	3.56719	0.999565	55.834
16	B	5.32434	5.32662	−0.00020	5.32642	0.999609	55.844
17	C_3	6.38845	6.39124	−0.00030	6.39094	0.999610	55.844
18	C_3	6.37952	6.38223	−0.00010	6.38213	0.999591	55.840
Zusammen:		60.64794			60.67313	0.999585	55.839
					Mittel:	0.999583	55.838

die ersten drei der analysierten Ferrobromidproben in Bromwasserstoffgas geschmolzen, das aus Brom und rotem Phosphor hergestellt war und demnach Spuren von Phosphor enthalten haben mag, während beim Schmelzen der nächsten vier Proben ein Hartglasrohr benutzt worden war. Wir haben deswegen in den zwei vorläufigen Versuchsreihen die ersten sieben Analysen zusammengestellt, die im Sommer und Ende 1909 ausgeführt wurden. Die zwei End-

Atomgewicht von Eisen.

Ag = 107.880 Br = 79.916

Vorläufige Reihe II. $FeBr_2 : 2AgBr$

Nr. der Analyse	Probe von $FeBr_2$	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von AgBr im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht von Eisen
19	A	3.45339	6.01412	0.00054	6.01358	0.574265	55.853
20	A	3.04933	5.31057	0.00028	5.31029	0.574228	55.844
21	B	3.50278	6.10048	0.00015	6.10033	0.574195	55.831
22	B	4.05239	7.05799	0.00047	7.05752	0.574195	55.831
					Mittel:	0.574221	55.840

Endreihe II. $FeBr_2 : 2AgBr$

Nr. der Analyse	Probe von $FeBr_2$	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von AgBr im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht von Eisen
23	B	5.03555	8.76960	0.00010	8.76950	0.574212	55.837
24	C_2	6.06309	10.55911	0.00022	10.55889	0.574216	55.839
25	C_2	5.59258	9.73988	0.00014	9.73974	0.574202	55.834
26	C_1	5.89767	10.27065	0.00008	10.27057	0.574230	55.844
27	B	5.41562	9.43199	0.00028	9.43171	0.574193	55.830
28	A	6.50002	11.31990	0.00032	11.31958	0.574227	55.843
29	C_1	3.56564	6.21000	0.00013	6.20987	0.574189	55.829
30	B	5.32433	9.27263	0.00026	9.27237	0.574216	55.839
31	C_3	8.51818	14.83494	0.00026	14.83468	0.574207	55.836
32	C_3	6.38845	11.12550	0.00014	11.12536	0.574224	55.842
33	C_3	6.37952	11.11011	0.00040	11.10971	0.574229	55.844
Zusammen:		64.68065			112.64198	0.574214	55.838
					Mittel:	0.574213	55.838
					Mittel der Endreihen I und II:		55.838

reihen wurden im Winter 1909/10 nach einem sehr beträchtlichen Zwischenraum vollendet und sind nach unserer Ansicht viel zufriedenstellender und weniger von vermeidbaren Fehlern beeinflufst.

Das Mittel der beiden Endreihen stimmt gut überein, woraus für die Bestimmung des Broms folgt, dafs kein ernsthafter konstanter Fehler vorhanden ist. Dies wird weiter durch die folgende Tabelle gezeigt, wo das Verhältnis des benutzten Silbers und des

erhaltenen Silberbromids bei den verschiedenen Analysenpaaren zusammengestellt ist.

Analysen:	Ag : AgBr
Vorläufige	
1 und 19	0.574502
2 „ 20	0.574460
5 „ 21	0.574438
6 „ 22	0.574428
Mittel:	0.574457
Endgültige:	
8 und 23	0.574461
9 „ 24	0.574451
10 „ 25	0.574432
11 „ 26	0.574471
13 „ 27	0.574444
14 „ 28	0.574471
15 „ 29	0.574439
16 „ 30	0.574440
17 „ 32	0.574448
18 „ 33	0.574464
Mittel:	0.574452

Das mittlere Verhältnis stimmt mit dem zu erwartenden Werte 0.574453[1] überein.

Die verschiedenen Proben von Ferrobromid scheinen genau gleich gewesen zu sein, wenigstens soweit man dies nach den Ergebnissen der Analysen sagen kann. Die folgende Tabelle enthält einen Vergleich der Mittelwerte aus den verschiedenen Proben der Endreihen.

Probe	$FeBr_2 : 2Ag$	$FeBr_2 : 2AgBr$	Mittel
A	55.837	55.843	55.840
B	55.837	55.835	55.836
C	55.839	55.838	55.839
Mittel:	55.838	55.839	55.838

Bei den Endreihen vereinigten sich 60.64794 g Ferrobromid mit 60.67313 g Silber, woraus das Atomgewicht von Eisen sich zu 55.838 ergibt, während 64.68065 g Ferrobromid 112.64198 g Silberbromid lieferten, was der erwarteten Menge entspricht, wenn das Atomgewicht des Eisens zu 55.838 angenommen wird.

[1] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 210; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1332.

Einerlei wie die Ergebnisse behandelt werden, das Resultat bleibt dasselbe. Dies Verfahren ergibt für das Atomgewicht des Eisens den Wert 55.838, wenn Silber zu 107.88 angenommen wird.

Einige mögliche Fehler sind noch zu besprechen. Bei zwei Analysen von Ferrobromid aus meteorischem Eisen, die in der folgenden Arbeit über das Atomgewicht des meteorischen Eisens beschrieben sind, wurde die Oxydation des Ferrobromids zu Ferrisalz vor der Fällung des Silberbromids mit 98% anstatt 99% der theoretisch erforderlichen Bichromatmenge vorgenommen. Diese beiden Analysen gaben Zahlen, die etwas niedriger lagen als bei den Analysen eines ähnlichen Materiales, bei dem aber 99% der theoretischen Bichromatmenge zur Anwendung gekommen waren, was möglicherweise auf Reduktion des Silbersalzes durch noch vorhandenes Ferrosalz zurückzuführen ist. Es entsteht nun die Frage, ob 99% Bichromat hinreichen, um die Reduktion des Silbersalzes zu verhindern. Es ist daran zu erinnern, dafs das Ferrosalz vom Beginn der Auflösung einer fortwährenden Oxydation unterliegt, und dafs in Wirklichkeit weniger als 1% nach Zusatz des Bichromats unoxydiert bleibt. Da die Lösung immer mehrere Stunden nach Zusatz von Bichromat vor der Fällung stehen blieb, so mufs diese Oxydation sehr beträchtlich gewesen sein. Zweitens hat der mittlere Wert des Verhältnisses des verbrauchten Silbers zum entstehenden Silberbromid genau den richtigen Wert, woraus hervorgeht, dafs das Silberbromid kein überschüssiges Silber enthält. Diese Folgerung wird noch gestützt durch das Aussehen des geschmolzenen Silberbromids, das, wie bereits erwähnt wurde, heligelb und durchscheinend war. Überdies vermindert sich die Reduktionswirkung von Ferrosalzen auf Silbersalze mit der Konzentration beider Stoffe. Während z. B. eine 0.5%ige saure Lösung von Ferrosulfat mit der gleichen Menge einer 0.06%igen Lösung von Silbernitrat beim Stehen über Nacht einen Silberniederschlag gab, erhielt man mit derselben Ferrolösung und einer 0.03%igen Silbernitratlösung keinen Niederschlag. Ähnlich ergab eine 0.1%ige Lösung von Ferrosulfat keinen Niederschlag selbst mit einer 20%igen Lösung von Silbernitrat. Da bei der Analyse die Konzentration des Silbernitrats bei der Fällung nie mehr als 1% betrug, während die Konzentration von Ferrobromid, wenn 1% dieses Stoffes unoxydiert blieb, niemals höher als 0.003% werden konnte, so ist die Möglichkeit einer Reduktion sicher nur gering.

Obwohl der eine von uns bereits gezeigt hat,[1] dafs es möglich ist, Ferrobromid von Ferrisalz durch Erhitzen in einem Strom von Stickstoff und Bromwasserstoffgas auf 400° zu befreien, wurde der Versuch zur Auffindung von Ferrisalz mit dem geschmolzenen Ferrobromid wiederholt. Das in der oben beschriebenen Weise geschmolzene Salz wurde in einer Atmosphäre von Stickstoff in ein Wägegläschen übergeführt. Dann entfernte man den Stopfen des Wägegläschens und gofs eine frisch ausgekochte und wieder abgekühlte schwach saure Lösung von Ammoniumsulfocyanat schnell hinein, die die Flasche vollkommen füllte. Hierauf verschlofs man die letztere wieder und liefs das Ganze stehen, bis das Ferrobromid aufgelöst war. Obwohl die Lösung nicht vollkommen farblos blieb, war doch die Färbung des Ferrisulfocyanats nicht stark. Durch Vergleich mit Lösungen mit bekannten Mengen von Ferrieisen fand man die Menge des Ferribromids geringer als 0.05 mg. Eine so geringe Oxydation mag wohl während der Auflösung des Salzes eingetreten sein. In jedem Fall ist es offenbar nicht notwendig, eine Korrektur von dieser Gröfse anzubringen.

Die Frage nach der Neutralität des Ferrobromids ist schwer zu entscheiden, besonders da sich durch Oxydation ein basischer Niederschlag bildet, sobald das Salz im Wasser gelöst wird. Bei vielen ähnlichen Substanzen jedoch, wo metallische Bromide geschmolzen und im Bromwasserstoffgas erstarren gelassen wurden, haben sich die Salze als vollkommen neutral erwiesen, so dafs es berechtigt erscheint anzunehmen, dafs dies auch für das Ferrobromid zutrifft, besonders da die Konzentration an Bromwasserstoffgas während des Schmelzens niemals sehr hoch war. Überdies würden, wenn das Salz nicht neutral gewesen wäre, solche Änderungen im Erhitzen und Schmelzen, wie sie tatsächlich vorkamen, aller Wahrscheinlichkeit nach Änderungen in der Basizität oder Azidität des Salzes hervorgerufen haben. Dafs diese Änderungen unmerklich waren, ergibt sich aus der Übereinstimmung der verschiedenen Werte.

Keine der Proben von geschmolzenem Ferrobromid gab eine vollkommen klare Lösung, selbst beim Auflösen in Wasser, das beträchtlich sauer war. Die unlösliche Substanz bestand aus einer Spur schwarzen Materiales — ohne Zweifel Kohle, da sie nach dem Abfiltrieren und Verglühen verschwand — und einer sehr geringen

---

[1] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **39** (1903), 246.

Menge eines hellgefärbten Niederschlages, der sich nur unter den günstigsten Bedingungen erkennen liefs. Die Menge dieser beiden Stoffe wechselte etwas bei den verschiedenen Schmelzungen und bei den erfolgreichsten Versuchen fehlte dies unlösliche Material fast vollständig. Änderung in der Art und Geschwindigkeit des Erhitzens des Ferrobromids schienen keinen merklichen Einflufs auf die Art des geschmolzenen Materiales auszuüben.

Schliefslich wurde der Versuch gemacht, Gewicht und Zusammensetzung des Rückstandes zu bestimmen. Angesäuerte Lösungen von geschmolzenem Ferrobromid wurden durch dünne Filter filtriert und diese sorgfältig ausgewaschen. Die Filtrate erscheinen vollkommen klar. Die Filter verglühte man, und wog die Rückstände in Platintiegeln. Da viele Salze von Schwermetallen aus ihren Lösungen durch Filtrierpapier absorbiert werden,[1] führte man Blindversuche aus, indem man die bereits einmal filtrierte Lösung nochmals filtrierte. Bei vier Versuchen wogen die Rückstände aus dem ursprünglichen Material 0.30, 0.14, 0.15 und 0. 12 mg, während drei Blindversuche 0.13, 0.13 und 0.12 mg geglühten Rückstand gaben. Die vier Rückstände wurden mit Königswasser gekocht und die Lösung verdampft. Sie enthielt eine Spur Eisen, während ein geringer unlöslicher grauer Rückstand, der Kieselsäure zu sein schien, zurückblieb. Einerlei, was auch die Zusammensetzung des Rückstandes sein mag, sein Gewicht ist nur unbedeutend. Bestände er aus Kieselsäure, so könnte diese aus dem Quarzschiffchen stammen, das bei jeder Analyse wenige Hundertstel Milligramm verlor.

Die Unsicherheit, die durch die letzten drei Betrachtungen eingeführt wird, ist nicht so grofs, um die zweite Dezimalstelle im Atomgewicht des Eisens zu beeinflussen. Der abgerundete Wert 55.84 stimmt mit der früheren Untersuchung über Ferrobromid so gut überein, wie man nur erwarten kann. Die gröfsere Reinheit des Ferrobromids, das wir herstellten, gibt dem Ergebnis dieser Untersuchung eine gröfsere Wahrscheinlichkeit als der Analyse des früheren Bromids. Da das Bromidverfahren zur Atomgewichtsbestimmung bei zahlreichen Metallbromiden sorgfältig geprüft ist, so können die Ergebnisse dieser Untersuchung gröfseres Gewicht beanspruchen als die früheren Zahlen der Analyse von Ferrioxyd. Bis sich die Gelegenheit bietet, die Analyse des Ferrioxyds weiter

[1] Baxter und Hines, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 1569. — Baxter und Wilson, *Proc. Amer. Acad.* **43** (1907), 369; *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30**, 191.

zu prüfen, scheint es entschieden sicherer, die niederen Werte für das Atomgewicht von Eisen aus der Analyse von Ferrobromid zu benutzen.

In der folgenden Arbeit ist eine Fortsetzung dieser Untersuchung, nämlich die Bestimmung des Atomgewichtes von Meteoreisen enthalten.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für pekuniäre Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung zu besonderem Dank verpflichtet, und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research im Harvard University für die notwendigen Platingeräte.

Folgendes sind die Hauptergebnisse dieser Untersuchung:

1. Eine neue Methode zur Darstellung von sehr reinem Ferrobromid ist beschrieben worden.

2. Die Analyse dieses Salzes zeigt, dafs das Atomgewicht von Eisen — bezogen auf Silber = 107.880 — 55.838 wird. Setzt man das Atomgewicht des Silbers = 107.870, so wird Eisen = 55.833.

Cambridge, Mass., U. S. A., Chemical Laboratory of Harvard College, 15. Januar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1911.

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

4. Mitteilung: Das Atomgewicht von Meteoreisen.

Von Gregory Paul Baxter und Thorbergur Thorvaldson.[1]

Soweit wir wissen, sind Atomgewichte früher immer mit Material von irdischem Ursprung bestimmt worden. Es liegt zwar kein Grund zu der Annahme vor, dafs ein aufserirdisches Element von dem entsprechenden irdischen sich in irgendeiner Weise unterscheide, aber ein Vergleich ist in jedem Falle doch der Mühe wert.[2] Ein Mittel von derselben Empfindlichkeit wie irgendein anderes zur Auffindung eines Unterschiedes zwischen den beiden Arten von Stoffen liegt in der Bestimmung der Atomgewichte und da Eisen eines der wenigen Elemente ist, die in hinreichender Menge für solchen Vergleich zu beschaffen sind, so wurde am Ende der Untersuchung über das Atomgewicht des Eisens, die in der vorstehenden Mitteilung beschrieben ist, die Versuche mit meteorischem Material fortgeführt. Durch die Freundlichkeit von Professor John Eliot Wolff, Kurator des mineralogischen Museums der Harvard University, waren wir in der glücklichen Lage, eine beträchtliche Menge des „Cumpas"-Meteoriten, der 63 Pfund wiegt, und 1903 in der Nähe von Cumpas, Sonora, Mexiko, gefunden wurde, zu erhalten. Der Meteorit zeigt gut ausgesprochene Widmanstättische Figuren beim Ätzen mit Salpetersäure. Die erhaltene Probe enthielt etwas über 88 % Eisen, die wichtigste Verunreinigung bestand aus Nickel.

Im allgemeinen erfolgte die Trennung des Eisens von den begleitenden Verunreinigungen und die Bestimmung des Atomgewichtes durch Analyse von Ferrobromid in derselben Weise, wie in der vorstehenden Mitteilung angegeben ist. Die ursprünglichen Drehspähne des Meteoriten wurden in Chlorwasserstoffsäure gelöst und der verbleibende Rückstand durch Filtration entfernt. Beim Sättigen der Lösung mit Schwefelwasserstoff bildete sich offenbar kein Niederschlag, ausgenommen Schwefel. Die Lösung wurde dann fast neu-

[1] Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Ein derartiger Vergleich ist dem einen von uns vor ungefähr 10 Jahren von Herrn Prof. T. W. Richards vorgeschlagen worden und unabhängig von diesem neuerdings von Sir Henry Roscoe.

tral gemacht durch Zusatz von Ammoniak und dann wieder mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Der entstehende geringe Niederschlag, der hauptsächlich aus Ferrosulfid bestand, wurde auf einem Filter gesammelt und verworfen. Sodann wurde ein Überschufs von Ammoniak zugesetzt und Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Fällung vollständig war; die gefällten Sulfide wurden sorgfältig durch Dekantation gewaschen. Bei Behandlung der Sulfide mit 4 %iger Chlorwasserstoffsäure blieb der gröfsere Teil von Nickel- und Kobaltsulfid unlöslich zurück. Nach Filtration wurde die Fällung von Ferrosulfid und die Wiederauflösung in verdünnter Chlorwasserstoffsäure wiederholt. Der zweite Rückstand an Nickel- und Kobaltsulfid war so gering, dafs es ratsam erschien, das noch vorhandene Nickel und Kobalt durch Fällung des Eisens als Ferrihydroxyd in Gegenwart grofser Mengen von Ammoniumsalzen und Ammoniak auszuführen. Zuerst wurde die Ferrichloridlösung oxydiert durch Kochen mit Salpetersäure und dann wurde sie nach der Verdünnung in ein grofses Volumen von frisch destilliertem Ammoniak eingegossen. Die Mutterlauge dieser Fällung erwies sich nach starkem Eindampfen bei der Behandlung mit Ammoniumsulfid als nickelhaltig. Deswegen wurde der Niederschlag von Ferrihydroxyd, nachdem er durch Dekantation gewaschen war, wieder in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak wie vorher gefällt. Im ganzen waren neun solche Fällungen notwendig, um Nickel und Kobalt vollständig zu entfernen. Der neunte Niederschlag von Ferrihydroxyd wurde in frisch destillierter Schwefelsäure gelöst und in Ferrobromid verwandelt, genau wie in der vorhergehenden Mitteilung für Probe C geschrieben ist; das Eisen wurde elektrolytisch reduziert und als Ferrosulfat kristallisiert, sodann elektrolytisch als Metall aus Oxalatlösung niedergeschlagen, in Salpetersäure gelöst, als Ferrinitrat kristallisiert, zu Oxyd verglüht, in Wasserstoff reduziert, und aus der Lösung in konzentrierter Bromwasserstoffsäure das Ferrobromid auskristallisiert. Wegen der beschränkten Materialmenge wurden bei den Kristallisationen des Ferrinitrats und des Ferrobromids die Mutterlaugen nach dem Verfahren der gewöhnlichen fraktionierten Kristallisation aufgearbeitet. Während der Reinigung dieses Materiales konnte kein Unterschied im Verhalten gegenüber dem irdischen Eisen aufgefunden werden.

Das Ferrobromid wurde für die Analyse hergerichtet durch Entwässerung und Schmelzen in einem Strom von trockenem Stickstoff und Bromwasserstoff; das Material befand sich in einem Quarzschiffchen, welches in einem Quarzrohr stand. Nach der Wägung

wurde es in angesäuertem Wasser gelöst und durch Bichromat zu Ferrisalz oxydiert. Schliefslich bestimmte man das Brom durch Titration mit Silber und ermittelte das Silberbromid gravimetrisch. Die Einzelheiten waren genau dieselben wie in dem vorhergehenden Bericht beschrieben. Man erhielt schliefslich nur genügend Material für fünf Analysen.

Atomgewicht von Eisen.

Ag = 107.880 Br = 79.916

Reihe I. $FeBr_2 : 2\,Ag$.

Nr. der Analyse	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von Ag im Vakuum g	Gew. von zugefügtem od. abgezog. Ag, g	Korr. Gew. Ag im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2\,Ag$	Atom-gewicht von Eisen
1	3.95460	3.95621	0.00010	3.95631	0.999568	55.835
2	4.66954	4.67147	0.00030	4.67177	0.999523	55.825
3	4.75335	4.75530	0.00020	4.75550	0.999548	55.831
4	6.95582	6.95894	−0.00040	6.95854	0.999609	55.844
5	3.20762	3.20864	0.00040	3.20904	0.999557	55.833
				Mittel:	0.999561	55.834
				Mittel unter Ausschlufs von Nr. 2 und 3:	0.999578	55.837

Reihe II. $FeBr_2 : 2\,AgBr$.

Nr. der Analyse	Gew. von $FeBr_2$ im Vakuum g	Gew. von AgBr im Vakuum g	Verlust beim Schmelzen g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum g	Verhältnis $FeBr_2 : 2\,AgBr$	Atom-gewicht von Eisen
6	3.95460	6.88729	0.00009	6.88720	0.574196	55.831
7	4.66954	8.13307	0.00025	8.13282	0.574160	55.818
8	4.75335	8.27870	0.00015	8.27855	0.574177	55.824
9	6.95582	12.11361	0.00032	12.11329	0.574230	55.844
10	3.20762	5.58655	0.00023	5.58632	0.574192	55.830
				Mittel:	0.574191	55.829
				Mittel unter Ausschlufs von Nr. 7 und 8:	0.574206	55.835

Wenn auch der Mittelwert der zwei Reihen 55.832 etwas geringer ist als das Ergebnis der früheren Untersuchung, 55.838, entspricht der Unterschied doch nur einem Teil auf 10000 im Atomgewicht des Eisens und weniger als einem Teil auf 30000 im Molekulargewicht von Ferrobromid, dessen Menge ja tatsächlich bestimmt wurde. Es ist zu bemerken, dafs die Analysen 4 und 9, bei denen die gröfsten Materialmengen zur Anwendung kamen, ein Resultat ergaben, das noch höher ist als der Mittelwert der vorher-

gehenden Analysen. Bei den 4 Analysen mit den niedrigsten Werten, nämlich 2 und 7, sowie 3 und 8 war die Analysenmethode etwas modifiziert worden, nämlich so, dafs 98 % Bichromat von der zur Oxydation des Ferrosalzes theoretisch notwendigen Menge zugesetzt wurden, anstatt der sonst üblichen 99 %. Bei einer dieser Analysen war das geschmolzene Silberbromid nicht gelb, sondern merklich dunkler als die reine Substanz, möglicherweise infolge einer geringen Reduktion des Silbersalzes durch das nichtoxydierte Ferrosalz. Das Verhältnis von Silber zu Silberbromid bei diesen vier Versuchen ist deutlich niedriger als der zu erwartende Wert 0.574453.[1]

			Ag : AgBr
Analyse	1	und 6	0.574444
	2	„ 7	0.574434
	3	„ 8	0.574436
	4	„ 9	0.574455
	5	„ 10	0.574446

In der vorstehenden Mitteilung kam man zu dem Schlufs, dafs 99 % des theoretisch erforderlichen Bichromats ausreichen, um jeden Fehler durch Reduktion zu vermeiden. Wenn man die vier Versuche, die das niedrigste Verhältnis von Silber zu Silberbromid liefern, nämlich 2 und 7, sowie 3 und 8 ausläfst, so werden die Mittelwerte der beiden Reihen — 55.837 und 55.835 — fast genau mit dem Endresultat der vorhergehenden Untersuchung übereinstimmen. Selbst das Mittel der vier fraglichen Versuche unterscheidet sich von dem der anderen nur um einen Teil auf 20000 im Molekulargewicht des Ferrobromids. In jedem Fall scheint keine Andeutung dafür vorzuliegen, dafs ein Unterschied zwischen dieser Probe von Meteoreisen und dem gewöhnlichen Metall besteht. Wir beabsichtigen jedoch, diese Frage noch weiter zu untersuchen.

Der Carnegie Institution of Washington sind wir für pekuniäre Unterstützung bei der Ausführung dieser Untersuchung zu besonderem Dank verpflichtet, und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für die notwendigen Platingerätschaften.

[1] Baxter, *Proc. Amer. Acad.* **42** (1906), 210; *Journ. Amer. Chem. Soc.* 28, 1332.

Cambridge, Mass., Chemical Laboratory of Harvard College.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Januar 1911.

Metallographische Mitteilungen aus dem Institut für physkalische Chemie der Universität Göttingen. LXXVI.

Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel, Mangans mit Thallium und des Calciums mit Magnesium, Thallium, Blei, Kupfer und Silber.

Von

N. Baar.

Mit 7 Figuren im Text und 1 Tafel.

In den letzten Jahren ist eine grofse Reihe metallographischer Arbeiten, die den Zweck hatten, die Beziehungen der Metalle zueinander aufzuklären, ausgeführt worden. Zu den Metallen, welche leicht zugänglich sind, über deren Verhalten aber zu anderen Metallen wir weniger unterrichtet sind, gehört das Calcium. Die grofse Affinität zum Sauerstoff und Stickstoff, auch die aufserordentlich hohe Reaktionsfähigkeit dieses Metalles ist der Grund, weshalb bis jetzt nur vereinzelte Versuche zur Herstellung der Calciumlegierungen gemacht worden sind. Die älteren Versuche, von Moissan,[1] Carbon[2] und Schlegel,[3] beziehen sich hauptsächlich auf die Darstellungsmethoden der Legierungen und auf die Eigenschaften des metallischen Calciums selbst. Schlegel hat den Versuch gemacht, die Legierungen des Calciums mit Al, Pb, Sn, Zn und Mg herzustellen und auf Grund der thermischen Analyse näher zu untersuchen, aber mit einem negativen Erfolge. Die einzige systematische Untersuchung dieser Legierungen stammt von Donsky.[4] Leider gelang es diesem nur für die drei folgenden Metalle Zn, Cd und Al, in ihren Beziehungen zu Calcium vollständige Zustandsdiagramme auszuarbeiten. Die übrigen von ihm in Angriff genommenen binären Systeme des Calciums mit Tl, Pb, Sn, Bi, Sb und Cu konnte er wegen experimenteller Schwierigkeit nur für die calciumarmen Konzentrationen, höchstens bis 50 Atomprozent, untersuchen. Aufser der Arbeit von Donsky liegt noch eine Arbeit von Tamaru[5] über das Verhalten des Calciums zu Silicium vor.

---

[1] *Compt. rend.* **127** (1898).

[2] *Lieb. Ann.* **1859**, 111.

[3] Dissertation, Leipzig, (Über das metallische Calcium).

[4] *Z. anorg. Chem.* **57**, 185.

[5] *Z. anorg. Chem.* **62**, 81.

Da es für das Calcium keine geeignete Schutzatmosphäre gibt, weil dasselbe mit allen dazu gewöhnlich gebrauchten Gasen reagiert, suchte ich bei der Herstellung der Calciumlegierungen diese möglichst schnell zu erhitzen, wodurch eine Oxydation der Legierungen am besten vermieden wird. Die Legierungen wurden in einer Wasserstoffatmosphäre im elektrischen Ofen, mit welchem in 3—4 Minuten die erforderlichen Temperaturen erreicht werden konnten, geschmolzen. Die zweite Schwierigkeit, die Heftigkeit der Reaktion zwischen den Metallen, suchte ich durch rechtzeitiges Abstellen des elektrischen Stromes kurz vor dem Eintreten der Reaktion, oder durch Verkleinerung der Gesamtmengen der Legierung unschädlich zu machen. Trotzdem verlief der gröfste Teil der Versuche resultatlos, da in vielen Fällen die erhaltenen Legierungen nicht genügend homogen waren. Die Unhomogenität der Legierungen trat, besonders oft bei den calciumreichen Konzentrationen, wo der Unterschied der spezifischen Gewichte sich so sehr geltend macht, auf. Die thermische Untersuchung der calciumreichen Legierungen wird auch dadurch sehr erschwert, dafs die Schmelzwärme des Calciums so gering ist. Immerhin ist es mir gelungen, das Wesentliche in den Beziehungen des Calciums zu Magnesium, Thallium, Blei, Kupfer und Silber festzustellen.

Aufserdem habe ich zu Anfang meiner Untersuchungen noch die Metallpaare Molybdän-Nickel und Mangan-Thallium, über welche bisher keine Angaben vorhanden waren, bearbeitet.

Molybdän-Nickellegierungen.

Molybdän-Nickellegierungen sind meines Wissens nur von SARGENT[1] hergestellt worden. Sein Verfahren bestand darin, dafs er die Oxyde der betreffenden Metalle, mit Kohle gemischt, im elektrischen Ofen erhitzte. Thermisch sind Molybdän-Nickellegierungen nicht untersucht worden.

Das zu dieser Untersuchung angewandte Molybdän wurde durch Reduktion von Molybdänsäure mit Wasserstoff in MoO_2 übergeführt und daraus auf aluminothermischem Wege das Molybdän selbst gewonnen. Das Abbrennen wurde in hessischen Tiegeln vorgenommen, die mit ca. 1 mm dicker MgO-Schicht ausgekleidet waren. Die Ausbeute an Metall schwankte zwischen 50—60 %. Die Analyse desselben zeigte, dafs es folgende Zusammensetzung hatte:

[1] *Am. Soc.* **22**, (1900), 783.

Mo	97.88
Fe	0.53
SiO_2	0.61
	99.02

Das zur Darstellung der Legierungen verwandte Nickel enthielt 1.86 % Co und 0.47 % Fe. Da aber Nickel mit Kobalt eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bildet, so kann der Kobaltgehalt auf den Verlauf der Schmelzkurven keinen merklichen Einflufs haben. Da das Molybdän in Nickel bei 1500—1600° selbst bei sehr langem Erhitzen sich nicht vollständig löst und trotz der schützenden Wasserstoffatmosphäre sich oxydiert, mufste folgendermafsen verfahren werden. In Nickel, welches auf ca. 1800° erhitzt war, wurden unter Einleiten eines Wasserstoffstromes Stücke von Molybdän eingeführt, einige Minuten bei dieser Temperatur gehalten und abgekühlt, dann wieder bis zum Schmelzen erhitzt, mit einem Porzellanrohr umgerührt und erst jetzt das Thermoelement, das durch ein glasiertes Schutzrohr geschützt war, eingeführt. Die so hergestellten Reguli waren homogen und nur ganz schwach an der Oberfläche oxydiert. Zur Aufnahme von Abkühlungskurven dienten Reguli von 20 g.

Als Fixpunkte für das Thermoelement sind die Schmelzpunkte von Nickel, Gold und Antimon gewählt worden. Der Schmelzpunkt von Nickel ist bei 1451°,[1] des Goldes bei 1064°[2] und des Antimons bei 630.6°[3] angenommen worden. Über den Schmelzpunkt von Molybdän liegen keine bestimmten Angaben vor. Lautsch und G. Tammann[4] nehmen an, dafs der Schmelzpunkt desselben über 2100° liegt, denn reines Molybdän konnte nicht im Kohle-Kurzschlufsofen zum Schmelzen gebracht werden.

Die Abkühlungskurven wurden von 1600—700° verfolgt. Sie zeigten bei 0—30 Gewichtsprozent molybdänhaltiger Legierungen ein Interwall. Der Anfang der Kristallisation liegt für diese Konzentrationen zwischen 1451° und 1408°, das Ende ist nicht sicher zu bestimmen, denn die Kurven zeigen keine Richtungsänderung zum Ende der Kristallisation. Infolgedessen wurde die Temperatur des Endes der Kristallisation nach den von G. Tammann[5] gegebenen

[1] Ruer, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 225.
[2] Holborn und Day, *Drudes Ann.* **2** (1900), 545.
[3] Holborn und Day, *Drudes Ann.* **2** (1900), 545.
[4] *Z. anorg. Chem.* **55** (1907), 386.
[5] *Z. anorg. Chem.* **47** (1905), 289.

Methoden bestimmt. Von 33—47 % Molydän zeigen die Abkühlungskurven, aufser der Verzögerung zu Beginn der Kristallisation, noch einen Haltepunkt bei 1297°, dessen Zeitdauer mit steigendem Molybdängehalte anfänglich wächst. Auf den Abkühlungskurven von 50—54 % Mo liegen die Temperaturen der primären Ausscheidung zwischen 1314° und 1343°, ihnen folgt ein Haltepunkt bei 1297—1305°. Bei 55—70 % Mo findet man zwei Haltepunkte: bei 1340—1345° und 1295—1305°, bei 55 und 60 % macht sich aufserdem noch ein schwach ausgeprägter Knick zu Beginn der Kristallisation bei 1400° für 55 % und bei 1585° für 60 % Molybdän bemerkbar. Dieser Knick verschwindet dann bei höherem Molybdängehalte. Die Legierungen mit mehr als 70 Gewichtsprozent Mo konnten nur mikroskopisch untersucht werden, da es nicht gelang, in die halbflüssige Legierung bei 1700° das Thermoelement hereinzubringen.

Tabelle 1.

Molybdängehalt d. Legierung Gew.-%	Temp. des Beginns der Kristallisat.	1. Haltepunkt		Eutekt. Krist.		Unterkühlungen zu Beginn der Kristallisation
		Temperatur	Zeitdauer	Temperatur	Zeitdauer	
0	1451	—	—	—	—	—
10	1430	—	—	—	—	6
20	1433	—	—	—	—	23
30	1408	—	—	—	—	—
35	1378	—	—	1293	6	3
40	1350	—	—	1297	25	—
43.5	1340	—	—	1297	32	—
47	1315	—	—	1308	51	4
50	1314	—	—	1305	76	3
52	1332	—	—	1298	60	—
53	1344	—	—	1295	49	—
54	1347	—	—	1305	33	—
55	1400	1342	11	1295	35	—
60	1585	1340	25	1303	26	2
70	—	1345	30	1295	30	5

Wie das auf Grund dieser Abkühlungskurven konstruierte Diagramm (Fig. 1) aussagt, scheiden sich bei Überschreitung des Kurvenastes AC Mischkristalle aus. Ihre Zusammensetzung wird durch entsprechende Punkte der unteren Kurve AK angegeben. Von 0—33 % Mo kristallisieren die Schmelzen zu Konglomeraten von Mischkristallen; von 33—49.5 % scheidet sich nach der Kristallisation

von Mischkristallen ein Eutektikum aus, welches aus dem gesättigten Mischkristalle mit 33 % Mo und der Verbindung, deren Zusammensetzung erörtert werden wird, besteht. Die Konzentration des eutektischen Punktes ergibt sich als Schnittpunkt der beiden Kurven AC und CD zu 49.5 % Molybdän und aus dem Maximum der Zeitdauer

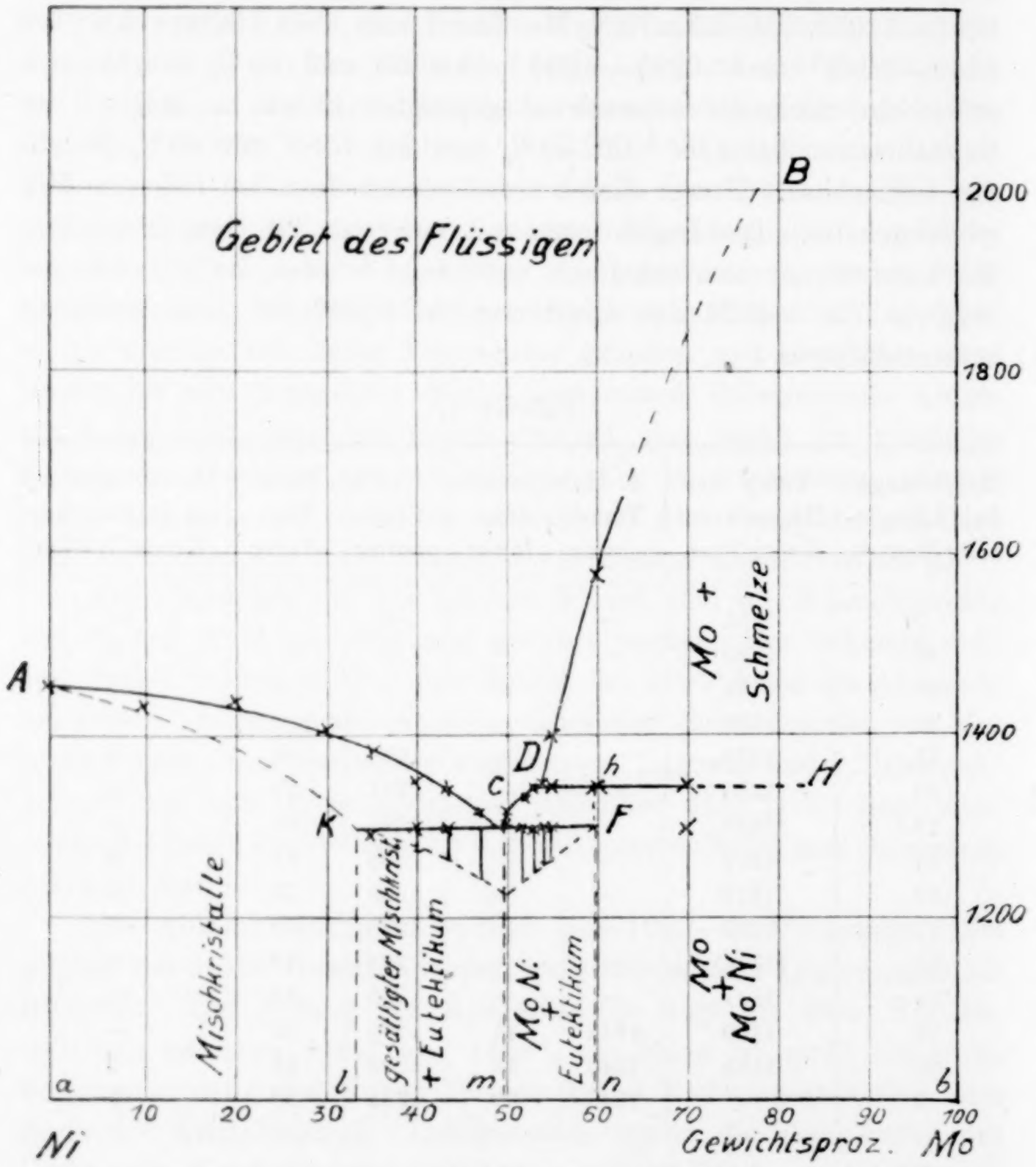


Fig. 1.

von eutektischen Temperaturen zu 49.7 % Mo. Zwischen 49.5 und 54 % Mo kristallisiert primär, beim Überschreiten des Astes CD, eine Verbindung in dendritischen Kristallen. Die Zusammensetzung der Kristalle ergibt sich aus der Tatsache, dafs die Zeitdauer der eutek-

tischen Kristallisation nach primärer Ausscheidung dieser Kristalle, der Extrapolation nach zu urteilen, bei 60 % null wird. Nach der primären Ausscheidung von Molybdän beim Überschreiten von *DH* tritt eine Umhüllung von Molybdänkristallen durch die fragliche Verbindung ein. Infolgedessen findet man den eutektischen Haltepunkt bei 1297° noch in den Schmelzen mit 60 und 70 % Mo.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung können natürlich nur die Zeitdauern der eutektischen Kristallisation nach primärer Ausscheidung der Verbindung herangezogen werden und, da es sich hier um eine etwas weitgehende Extrapolation handelt, so kann die Zusammensetzung der Verbindung nicht auf 2 % genau angegeben werden. Der Zusammensetzung 59.5 Gewichtsprozent Mo, bei welcher die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation nach primärer Ausscheidung der Verbindung, der Extrapolation nach zu urteilen, null wird, entspricht der Formel Mo_8Ni_9. Die Formel MoNi verlangt einen Molybdängehalt von 62.05 %. Da ein Fehler von 2 % hier wohl zugegeben werden mufs, so kann man im folgenden der Verbindung die Formel MoNi zuschreiben. Von 54—100 % Mo kristallisiert aus den Schmelzen primär wahrscheinlich ein nickelarmer Mischkristall des Molybdäns.

Das Diagramm zerfällt demnach in 8 Gebiete:

1. Gebiet des vollständig Flüssigen, begrenzt von unten durch die Kurve *ACDB*.
2. *ACK*-Gebiet der Mischkristalle und der Schmelze.
3. *CDHF*-Gebiet, indem die Verbindung MoNi mit der Schmelze sich im Gleichgewichte befindet.
4. *DBH*-Gebiet des Gleichgewichtes zwischen der Schmelze und Molybdänkristallen.

Das Gebiet des vollständig Kristallisierten zerfällt in 4 Felder:

1. *AKla*-Gebiet der Mischkristalle.
2. *KClm*-gesättigte Mischkristalle und Eutektikum.
3. *CFmn*-Verbindung MoNi und Eutektikum.
4. *HhbnF*-Molybdänkristalle und die Verbindung MoNi.

Die mikroskopische Untersuchung der Struktur der Legierungen steht mit der thermischen Analyse durchaus im Einklange: die Legierungen von 0—30 % bestehen, nach gewöhnlicher Kühlung, aus Schichtkristallen, deren innere Teile von alkoholischer, heifser Pikrinsäurelösung langsamer angegriffen werden, als ihre peripheren Teile; die zuerst aus der Schmelze gebildeten inneren Teile der

Schichtkristalle sind also nickelreicher, weil die Diffusion des Nickels in den schon ausgeschiedenen Kristallen bei der angewandten Abkühlungsgeschwindigkeit nicht genügend schnell vor sich geht. Durch die Erhitzung der Legierungen mit 20 % Mo während 6 Stunden auf 1200° wurden diese Schichtkristalle vollständig homogen. Die Legierungen mit 35—49.5 % Mo enthalten, aufser den primär ausgeschiedenen Mischkristallen, ein Eutektikum von lamellarer Struktur, dessen Menge bis zum eutektischen Punkte *C* wächst. In der Legierung von 50—55 % Mo sieht man die primär ausgeschiedenen Dendrite der Verbindung MoNi umgeben von lamellarem Eutektikum. Auf den Schliffflächen von 55—90 % Mo findet man drei Kristallarten: primär ausgeschiedenes Molybdän, welches von heifser, alkoholischer Pikrinsäure bräunlich geätzt wird, eingehüllt in die helle Verbindung, welche ihrerseits von lamellarem Eutektikum umgeben ist. Die Menge des primär ausgeschiedenen Molybdäns wächst, während die Menge der beiden anderen Strukturelemente abnimmt. Versuche, die Zusammensetzung der Verbindung dadurch genau festzustellen, dafs man die Reaktion des Molybdäns mit der Schmelze *D* zu Ende führte, indem man die Legierung auf 1340° eine halbe Stunde lang exponierte, lehrten, dafs die Bildung der Verbindung aus Molybdänkristallen und der Schmelze *D* bei dieser Temperatur wohl weiter vor sich ging, aber wegen Abbrand von Molybdän konnte die Zusammensetzung der Verbindung nicht mit der gewünschten Genauigkeit festgestellt werden.

Mangan-Thalliumlegierungen.

In der mir zugänglichen Literatur habe ich keine Angaben über das Verhalten des Mangans zu Thallium finden können.

Als Ausgangsmaterial zur Herstellung der Mangan-Thalliumlegierungen wurde das von A. Thöl in Hannover bezogene Thallium und Mangan, welches durch Reduktion von Manganoxydoxydul (Kahlbaum) nach Goldschmidt gewonnen war, benutzt. Manganoxydoxydul mufste vor dem Gebrauch mehrmals mit kochendem Wasser ausgelaugt werden, da es bis 1.5 % Schwefel, welches als Sulfat vorhanden war, enthielt. Die Reduktion wurde in mit Magnesia usta ausgefütterten hessischen Tiegeln vorgenommen. Aluminiumgries und Manganoxydoxydul müssen vor dem Gebrauch sorgfältig getrocknet werden, sonst brennt das Gemisch sehr unregelmäfsig ab, wobei gröfsere Mengen der Mischung sich der Reaktion entziehen, auch der Regulus ist, wenn hierauf nicht geachtet wird,

nicht immer gut zusammengeschmolzen und enthält erhebliche Mengen von Aluminium. Sind die Materialien vollständig trocken, so geht die Reaktion gleichmäfsig und äufserst ruhig vor sich. Nach den Analysen hatte das auf diese Weise gewonnene Metall folgende Zusammensetzung:

Mn	98.78 %
Al + Fe	0.53 %
	99.31 %

Das so hergestellte Mangan ist sehr spröde, von silberweifser Farbe und hat einen starken Metallglanz.

Das Schmelzen wurde in Porzellanröhren vorgenommen, unter Einleiten von Stickstoff, um eine Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden; trotzdem war an den Wandungen der Schmelzgefäfse ein ringförmiger brauner Oxydbeschlag zu sehen. Erhitzt wurden die eingewogenen Metallgemenge, bis das Mangan geschmolzen war, um das Porzellan möglichst kurze Zeit der Einwirkung des geschmolzenen Metalls auszusetzen und um nicht zu nahe an den Siedepunkt des Thalliums zu gelangen. Den Schmelzpunkt von Mangan habe ich, im Mittel aus drei Bestimmungen, bei 1209° gefunden; dieser stimmt mit den von HINDRICHS[1] 1207° und dem von v. SAHMEN[2] 1214° gut überein, wenn man die jedesmal auftretenden Unterkühlungen und die schlecht ausgeprägten Wärmeeffekte in Rechnung zieht; störend wirkt auch die Zähflüssigkeit des Mangans bei Temperaturen dicht über dem Schmelzpunkte desselben. In der Tabelle 2 und dem Diagramm Fig. 2 sind die Ergebnisse der Untersuchung über Mangan-Thalliumlegierungen zusammengestellt.

Tabelle 5.

Gew.-% Mn	1. Haltepunkt ° C	Zeitdauer in Sek.	2. Haltepunkt ° C	Zeitdauer in Sek.
100	1209	91	—	—
94.6	1192	82	303	21
80	1200	67	—	—
60	1202	65	304	129
40	1182	32	303	211
20	1196	23	303	271
0	—	—	303	330

[1] *Z. anorg. Chem.* **59** (1908), 438.
[2] *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 22.

Wie aus der Tabelle 2 zu ersehen ist wird der Schmelzpunkt des Thalliums 303° durch den Zusatz von Mangan nicht erniedrigt. Beim Mangan sinkt dagegen der Schmelzpunkt schon bei einem Gehalt von 5.4 Gewichtsprozent Thallium auf 1192°, eine stärkere Er-

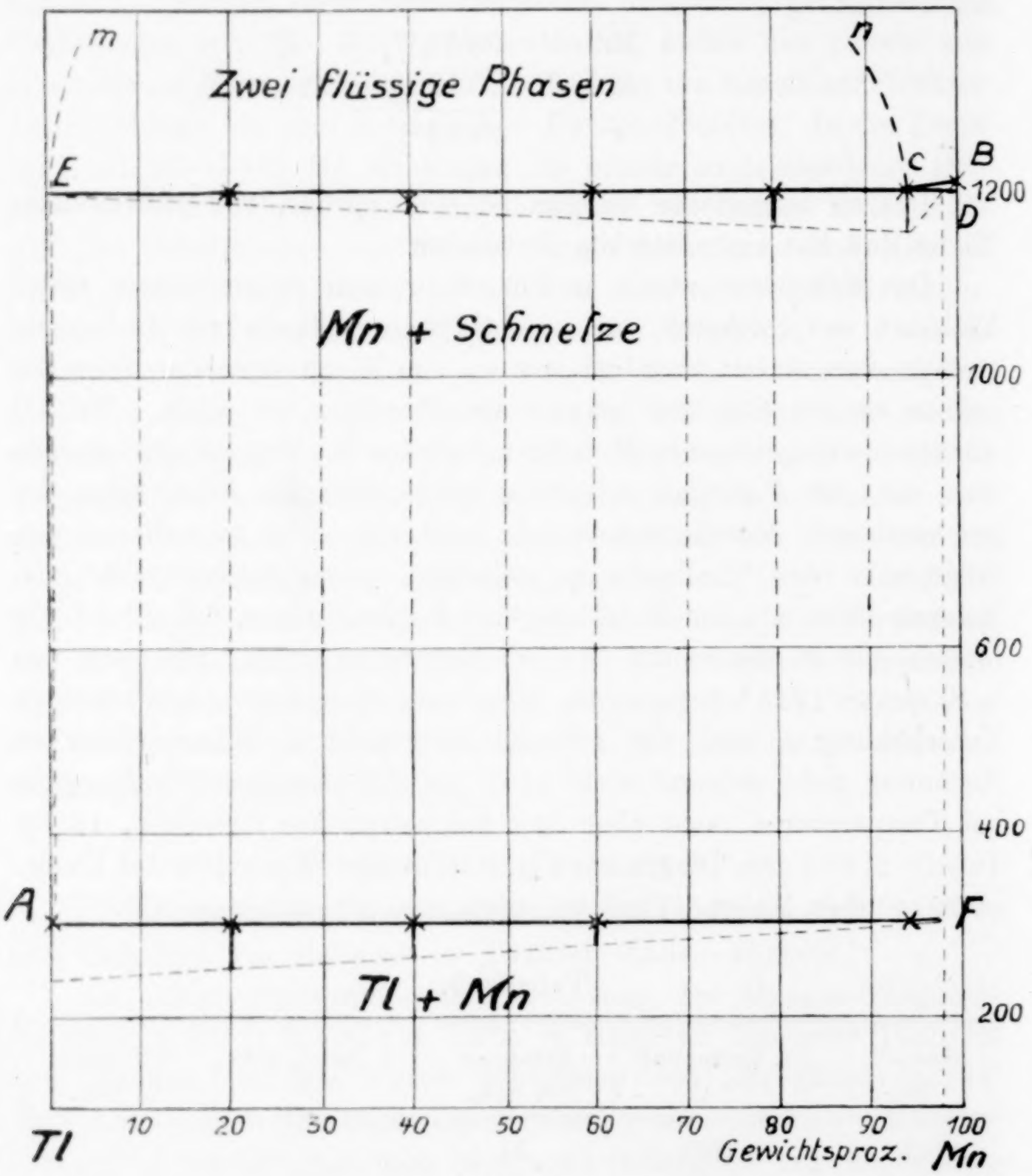


Fig. 2.

niedrigung tritt bei weiterem Zusatz von Thallium nicht ein. Die Erstarrungstemperaturen bei den fünf untersuchten Konzentrationen, blieben innerhalb 20° konstant, so dafs im Mittel eine Erniedrigung des Manganschmelzpunktes um 15° anzunehmen ist. Legierungen mit noch geringerem, als 5.4 % Thalliumgehalte sind nicht unter-

sucht worden wegen zu geringer Schmelzpunktserniedrigung, auch sind die Wärmeeffekte zu schlecht ausgeprägt. Im allgemeinen hat das Mangan keinen eigentlichen Haltepunkt, sondern kristallisiert in einem Temperaturinterwall, das bei der angewandten Abkühlungsgeschwindigkeit, die bei diesen Versuchen 1.5° pro Sekunde betrug, sich bis auf 50° erstreckte.

Bei Thallium konnte, wie schon erwähnt worden ist, keine Beeinflussung des Schmelzpunktes durch den Zusatz von Mangan konstatiert werden und die Haltezeiten des Manganschmelzpunktes werden mit wachsendem Thalliumgehalte geringer und enden, nach der Extrapolation zu urteilen, erst bei reinem Thallium. Daraus ist zu schliefsen, dafs das Thallium keine merklichen Mengen des Mangans aufzulösen vermag. Der Schmelzpunkt von Mangan wird dagegen um etwa 15° durch den Zusatz von Thallium erniedrigt. Extrapoliert man die Thalliumhaltezeiten, so werden sie bei etwa zwei Gewichtsprozent Thallium gleich null, also ist anzunehmen, dafs kristallisiertes Mangan bis 2 % Thallium aufzulösen vermag.

Graphisch dargestellt ist der Vorgang der Kristallisation der folgende: Schmelzen im Gebiete BC (Fig. 2) sondern so lange Mischkristalle des Mangans mit Thallium aus, bis die Schmelze die Zusammensetzung, dem Punkte C entsprechend, erreicht hat; dieser Punkt ist der Schnittpunkt der Löslichkeitskurve des flüssigen Thalliums in flüssigem Mangan mit der Kurve des Beginns der Kristallisation der Mischkristalle. Es spaltet sich die Schmelze C in den gesättigten Mischkristalle D und die Flüssigkeit E, die Temperatur bleibt so lange konstant, bis praktisch alles Mangan als gesättigter Mischkristall ausgeschieden ist und fast reines Thallium, als einzige flüssige Phase, zurückbleibt, die erst dann kristallisieren kann, wenn die Temperatur der Schmelze soweit gesunken ist, dafs der Schmelzpunkt von reinem Thallium erreicht wird. Im Gebiete CE trennen sich die Schmelzen, wenn ihre Temperatur so weit gesunken ist, dafs sie die Löslichkeitskurve $E\,m\,n\,C$ treffen, in zwei flüssige Phasen, deren Zusammensetzung mit sinkender Temperatur sich längs der gestrichelt gezeichneten Löslichkeitskurven $n\,C$ und $m\,E$ verändert, bis schliefslich die Zusammensetzung von C und E erreicht wird, wo die beiden Schichten in der oben beschriebenen Weise kristallisieren.

Was die Struktur der Legierungen anbelangt, so war sofort eine vollständige Trennung der beiden Metalle in zwei Schichten zu erkennen. Das schwerere Thallium bildete den unteren Teil der Reguli.

Die mikroskopische Untersuchung wird sehr durch den grofsen Härteunterschied beider Metalle erschwert. Angeschliffen zeigen die beiden Schichten eine homogene Struktur. Die manganreiche Schicht bestand aus unregelmäfsig begrenzten Kristalliten, die thalliumreiche Schicht enthielt, der mikroskopischen Untersuchung nach, die ziemlich schwer auszuführen war, weder merkliche Mengen einer primären Ausscheidung, noch eines Eutektikums; sie bestand aus Thallium, in dem Manganeinschlüsse nicht nachzuweisen waren, was auch den Befunden der thermischen Analysen nicht widerspricht.

Magnesium-Calciumlegierungen.

In seiner Arbeit „Propriétés du Calcium“ gibt Moissan[1] an, dafs das Calcium mit Magnesium zu einer brüchigen Legierung zusammenschmilzt, die kaltes Wasser zersetzt.

Bei den Versuchen von Schlegel,[2] Magnesium-Calciumlegierungen im Vakuum herzustellen, sublimierten beim Schmelzpunkte des Magnesiums sowohl Calcium als auch Magnesium.

Tamaru[3] spricht die Vermutung aus, dafs in dem binären Systeme Calcium-Magnesium die Erstarrungstemperatur des calciumreicheren Eutektikums bei 450—457° liegt.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung dienten mir das von den elektrochemischen Werken in Bitterfeld stammende Calcium, welches nach den Analysen von Dontky[4]

99.17 % Ca
0.55 % Al und Fe
0.28 % Si

enthielt, und Magnesium in Stangen, in dem keine Verunreinigungen nachgewiesen werden konnten. Den Schmelzpunkt von Calcium habe ich bei 808° gefunden, den von Magnesium bei 632.6° angenommen.[5] Nach den früher, beim Arbeiten mit den Calciumlegierungen, gemachten Erfahrungen war zu erwarten, dafs auch bei diesem binären System grofse experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sein würden. Es zeigte sich aber, dafs man ohne jegliche Schwierigkeiten das Schmelzen und die Aufnahme von Abkühlungskurven vornehmen kann, wenn

---

[1] *Compt. rend.* **127** (1898).
[2] Dissertation über das metallische Calcium, Leipzig.
[3] *Z. anorg. Chem.* **62**, 86.
[4] *Z. anorg. Chem.* **57**, 186.
[5] Heycoch u. Nevill, Phys.-chem. Tab., Landolt u. Börnstein (1905), S. 259.

die Versuchsanordnung die folgende ist: die beiden Metalle wurden in Röhren aus Jenaer Glas, die mit Asbeststoffen verschlossen waren, im elektrischen Ofen unter Einleiten von Wasserstoff schnell bis auf ca. 850° erhitzt, mit einem Glasrührer umgerührt und die Abkühlungskurve mit Hilfe eines mit Silber, Antimon und Blei geaichten Thermoelements aufgenommen. Es konnte mit demselben Regulus nur eine Abkühlungskurve aufgenommen werden, da die Glasgefäfse jedesmal nach dem Erstarren der Schmelzen sprangen.

Auf dem Jenaer Glas bildet sich beim Schmelzen der Magnesium-Calciumlegierungen eine dünne schwarz gefärbte Schicht, die am heifsen Regulus haftet, bei dem Abkühlen aber abspringt.

Sorgt man für einen genügend schnellen Wasserstoffstrom, so kann die Oxydation der Schmelzen verhütet werden, und zwar soweit, dafs bei den magnesiumreichen Legierungen überhaupt keine Oxydation der Oberfläche bemerkt werden konnte. Bei den calciumreichen, mit 70 % angefangen, bildeten sich geringe Mengen des Oxyds, der Gewichtsverlust betrug aber nur in einem Falle 2 %, die übrigen zeigten einen viel geringeren Abbrand.

In der Tabelle 3 sind die den Abkühlungskurven entnommenen Temperaturen des Beginns der Kristallisation, sowie die Haltepunkte

Tabelle 3.

Calcium-Magnesiumlegierungen.

Calc.-Gehalt der Legierungen Gew.-%	Temp. des Beginns der Kristallisation	Eutektische Kristallisation	
		Temperatur	Zeitdauer
0	632.6	—	—
5	629	507	23
10	594	515	51
20	535	517	92
30	624	515	56
35	649	518	54
40	678	513	41
45	703	517	24
50	714	—	—
55	715	—	—
60	685	450	14
70	630	450	35
75	542	445	59
80	527	443	66
90	719	436	32
100	808	—	—

nebst den Zeitdauern derselben zusammengestellt. Auf Grund dieser Daten ist das Zustandsdiagramm gezeichnet (Fig. 3). Aus demselben ist zu ersehen, dafs Calcium mit Magnesium im flüssigen Zustande miteinander in allen Verhältnissen mischbar sind. Der Verlauf des Kurvenastes $A\,C$ im Bereich von 0—18.7 % Calcium weist darauf

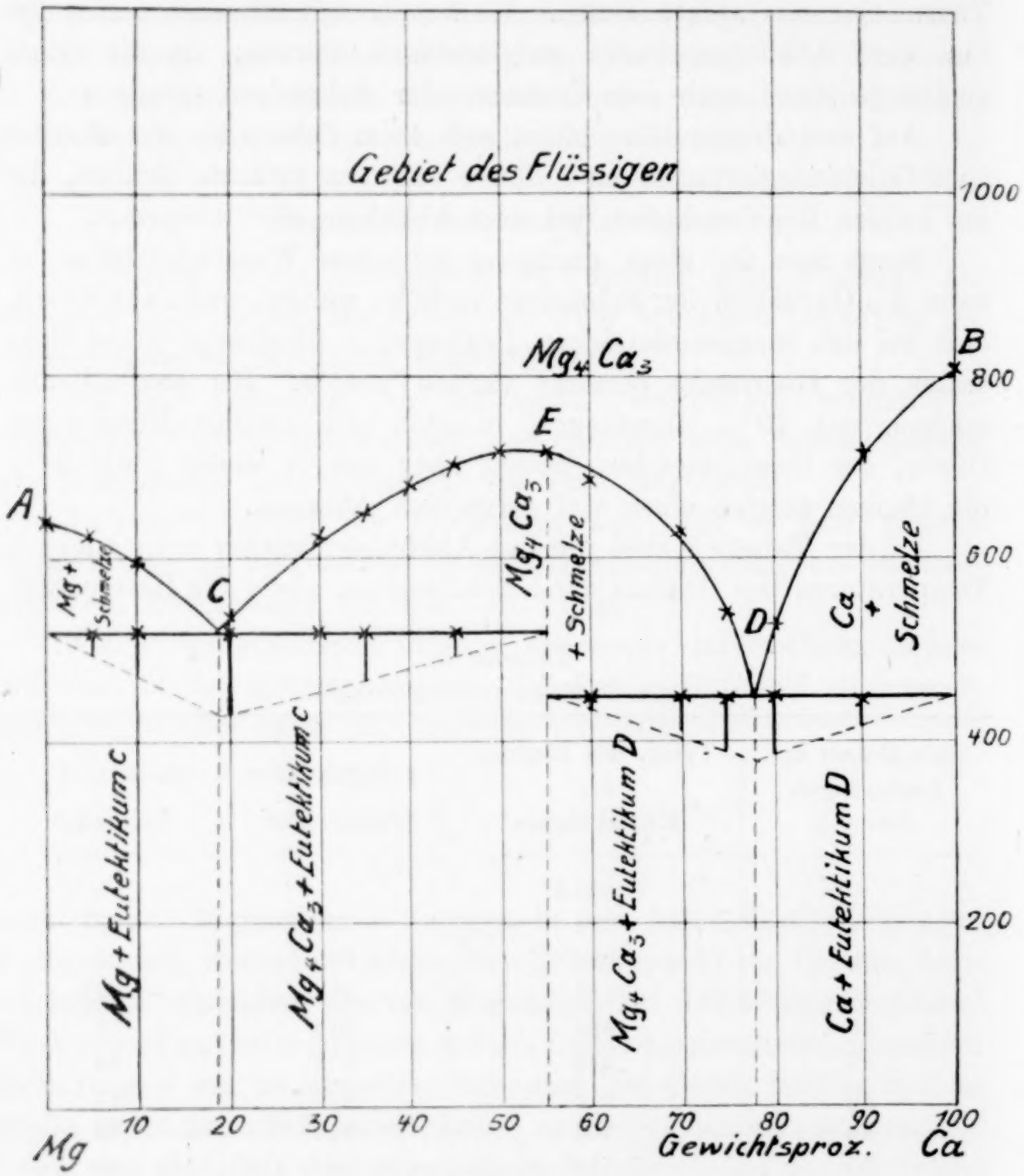


Fig. 3.

hin, dafs der Zusatz von Calcium den Schmelzpunkt von Magnesium erniedrigt. Beim Überschreiten dieser Kurve scheidet sich reines Magnesium aus; das folgt aus der Tatsache, dafs die Zeiten, während der der Rest der Schmelze eutektisch kristallisiert, vom maximalen Werte bei 18.7 % Ca stetig mit abnehmendem Calciumgehalte kleiner

werden, um bei reinem Magnesium gleich null zu werden. Schmelzen von der Konzentration *C*, aus 81.13 % Magnesium und 18.7 % Calcium bestehend, sind bei 514° mit beiden Komponenten *A* und *E*, d. h. Magnesium und der Verbindung *E* gesättigt, es herrscht hier ein vollständiges Gleichgewicht und sie kristallisieren wie ein einseitlicher Stoff bei konstanter Temperatur. Bei weiterem Zusatz von Calcium steigt die Temperatur der primären Ausscheidung, bis der Gehalt an dieser Komponente 55 % beträgt, wo die reine Verbindung Mg_4Ca_3 kristallisiert, um, bei noch höheren Calciumkonzentrationen, wieder zu fallen und eine zweite eutektische Konzentration mit 78.7 % Calcium und 21.3 % Magnesium, mit dem Schmelzpunkte bei 466° zu erreichen. Werden die Schmelzen noch calciumreicher, so steigt die Temperatur der primären Kristallisation längs des Astes *DB*, bis zum Schmelzpunkte des reinen Calciums an. Es kristallisiert hier wieder die reine Komponente aus, nämlich das Calcium, da die eutektischen Haltezeiten, über zwei Werte extrapoliert, erst bei 100 % Calcium null werden.

Die Zusammensetzung der oben genannten Verbindung ergibt sich aus folgendem:

1. Die eutektischen Haltezeiten bei 514° werden bei 55.6 % Calciumgehalt gleich null.

2. Das Maximum des Kurvenastes *CED* liegt in der Nähe von 55 % Ca.

3. Die eutektische Horizontale bei 446° endet bei 55.0 % Ca.

4. Die Schmelzen mit 55 % Ca und 45 % Mg kristallisieren bei konstanter Temperatur.

5. Die mikroskopische Untersuchung der Schliffe mit 55 % Ca zeigt, dafs die Reguli nur aus einer einzigen Kristallart bestehen.

Nach diesen Beobachtungen mufs der Gehalt dieser Verbindung an Calcium ca. 55.3 % betragen. Die Formel Mg_4Ca_3 verlangt 55.19 % Calcium.

Die mikroskopische Untersuchung bestätigt die aus dem Diagramm gezogenen Schlüsse. Auf den Schliffflächen der Reguli mit mit 0—20 % Calcium sind primäre, dendritförmig ausgebildete Kristalle des Magnesiums, umgeben von einem gut ausgebildeten lamellaren Eutektikum, zu sehen. Der Schliff mit 20 % Calcium zeigt, bis auf wenige Kristalle der Verbindung Mg_4Ca_3, ausschliefslich eine eutektische Struktur; dieselbe besteht nach Einwirkung der Luft auf den Schliff aus bräunlich angelaufenen Partikeln des Mag-

nesiums, umgeben von einer glänzenden, silberweifsen Masse, der Verbindung Mg_4Ca_3. Von 20 % Ca bis 55 % Ca erscheint eine helle, an einigen Stellen in Form von Sechsecken ausgebildete Kristallart, eingeschlossen in eine Masse von der früheren eutektischen Struktur. Die Legierung mit 55 % Ca besteht, wie oben schon erwähnt worden ist, ausschliefslich aus Polyedern der Verbindung Mg_4Ca_3. Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 55—78.6 % Ca sind verschieden begrenzte Kristalle derselben Verbindung zu sehen, von einem viel dunkler gefärbten, ebenfalls gut ausgebildeten Eutektikum umgeben. Die Legierungen mit 80—100 % Ca zeigen grauschwarze, sich sehr leicht oxydierende Dendrite und kreuzförmige Kristallite von Calcium, als primäres Element, die von dem Eutektikum *D* umgeben sind.

Die Herstellung der Schliffflächen zur mikroskopischen Untersuchung geschah in der gewöhnlichen Weise, nur mit dem Unterschiede, dafs beim Polieren auf einem Tuch, das mit Wiener Kalk bestreut war, dasselbe stark mit getrocknetem Benzol angefeuchtet werden mufste; unterblieb dieses, so bedeckte sich der Schliff mit einer dicken Kruste von Oxyd, die durch Reiben nicht zu entfernen war.

Durch den Zusatz von Calcium wird das Magnesium sehr brüchig, besonders diejenigen Legierungen, die der Konzentration der Verbindung nahe liegen. Sehr calciumreiche Reguli werden etwas duktiler. An der Luft zerfallen die Legierungen in wenigen Stunden zu einem aschgrauen Pulver, in dem glänzende Partikel der Verbindung Mg_4Ca_3, die an der Luft beständig ist, zu sehen sind, dagegen lassen sie sich im Exsikkator über Chlorcalcium monatelang aufbewahren. Auf Wasser geworfen entwickeln sie, ausgenommen die Verbindung, welche auf das Wasser nur träge wirkt, heftig Wasserstoff, der einen schwachen, lauchartigen Geruch des Azetylens hat.

Calcium-Thalliumlegierungen.

Die Erfahrungen, welche bei der Herstellung der Calcium-Magnesiumlegierungen gemacht wurden, liefsen es mir möglich erscheinen, noch andere Legierungen des Calciums wie Calcium-Thallium- und Calcium-Bleilegierungen, deren Untersuchung von Donsky[1] begonnen wurde, in erweiterter Weise zu untersuchen.

Betreffs des Calcium-Thalliumdiagrammes glaubte Donsky zwischen 25 und 50 Atomprozent Ca ein flaches Maximum auf der

[1] *Z. anorg. Chem.* 57, 206.

Kurve des Beginns der Kristallisation gefunden zu haben. Diese Angaben sind, wie wir sehen werden, nicht ganz richtig, da DONSKY die Temperaturen des Beginns der Kristallisation, die zwischen 30 und 50 Atomprozent Ca viel höher liegen, als er annahm, nicht beobachtet hat, weil er die betreffenden Mischungen nicht hoch genug erhitzte. Nach seinen Angaben sind die Legierungen nur bis 820° erhitzt worden. Über seine Versuchsanordnung ist zu bemerken, dafs bis 30 Atomprozent Ca die Legierungen in gewöhnlicher Weise hergestellt worden sind, calciumreichere dagegen im Vakuum, da nach seinen Beobachtungen bei gewöhnlicher Herstellung dieser Legierungen eine harte Schicht auf den Schmelzen sich bildete, die das Einführen des Thermoelements unmöglich machte. Meine Versuchsanordnung war der bei der Herstellung der Magnesium-Calciumlegierungen angewandten analog. Alle Legierungen sind durch schnelles Erhitzen im elektrischen Ofen, unter Einleiten von Wasserstoff, hergestellt worden. Die Gesamtmenge der Metalle ist für alle Konzentrationen auf ein konstantes Volumen von 5 ccm berechnet worden. Dementsprechend sind die in der Tabelle 4 enthaltenen Zeitdauern der Haltepunkte auf je ein Gramm der Legierung reduziert. Im Diagramm (Fig. 4) sind die von DONSKY gegebenen Temperaturen als Kreuze, umgeben von Kreisen, eingetragen.

Da die eutektischen Punkte der Horizontalen mp etwas höher liegen als der Schmelzpunkt des Thalliums, so mufs man mit DONSKY die Existenz einer kleinen Reihe von Mischkristallen bis etwa 3 Atomprozent Ca annehmen. Mit dieser Annahme stimmt der Befund DONSKYS, dafs der Umwandlungspunkt der Legierungen bis 20 Atomprozent Ca etwas höher liegt, als der Umwandlungspunkt des reinen Thalliums, überein. Aus den Zeitdauern der eutektischen Kristallisation bis 310° ist zu schliefsen, dafs das Calcium mit Thallium die Verbindung $CaTl_3$ bildet. Soweit schienen mir die Angaben von DONSKY einwandsfrei und ich habe sie deshalb nicht weiter nachgeprüft. Bei höheren Konzentrationen aber, bis zu 50 Atomprozent, bis zu denen die Untersuchungen von DONSKY reichen, ist aber DONSKY dadurch, dafs er seine Legierungen nicht hoch genug erhitzt und ihre vollständige Schmelzung nicht erzielt hat, irregegangen. Fügt man zu der Verbindung $CaTl_3$ weitere Calciummengen hinzu, so steigt die Kurve des Beginns der Kristallisation erst langsam bis D, dann aber schnell, bis zum Maximum E an. Auf der Kurve DE kristallisiert aus den Schmelzen, wie wir sehen werden, die Verbindung CaTl. Bei 555° reagiert dann diese Verbindung mit der Schmelze

Tabelle 4.

Calcium-Thalliumlegierungen.[1]

Calciumgehalt der Legierungen		Temp. des Beginns der Kristallisat. ° C	Temp. des 1. Haltepunktes ° C	Reduzierte Zeitdauer d. 1. Haltepunktes in Sek.	Temp. des 2. Haltepunktes ° C	Reduzierte Zeitdauer d. 2. Haltep. in Sek.	Gesamtgewicht der Legierungen in g
At.-%	Gew.-%						
0	0	303	—	—	238	—	—
9.3*	2.0	404	310	3.6	263	—	—
18.4*	4.2	490	308	2.0	261	—	—
21.7*	5.2	515	307	1.1	—	—	—
24.4*	6.0	—	524	3.3	—	—	—
26.0*	6.5	—	527	5.6	—	—	—
30.8	8.0	536*	522	4.0	—	—	—
		551	530	3.5	—	—	39.1
34.4*	9.4	553	520	2.9	—	—	—
34.9	9.5	676	557	0.4	523	2.6	36.7
40.4	11.8	816	551	0.6	521	1.4	33.6
45	13.8	925	559	0.7	525	0.9	31.4
47.1*	14.9	—	558	—	524	0.9	—
47.5	15.1	957	563	0.3	524	0.2	30.0
50.5	16.6	969	—	—	—	—	28.2
55.7	19.8	952	—	—	—	—	26.0
66.9	28.5	820	695	2.1	—	—	20.8
73.2	34.8	730	691	3.3	—	—	18.2
78.9	41.9	—	691	4.1	—	—	16.0
83.3	49.4	750	690	2.6	—	—	14.1
85.0	54.6	—	540	1.5	—	—	13.0
88.5	60	—	707	—	547	2.2	12.2
92.8	71.7	—	535	1.7	—	—	10.5
94.33	76.4	790	534	1.3	—	—	9.9
100	100	808	—	—	—	—	7.95

D unter Bildung einer neuen Verbindung Ca_3Tl_4. Die Gründe für die Formel Ca_3Tl_4 werden gleich erörtert werden.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen, deren Gehalt an Calcium zwischen 31 und 50 Atomprozent liegt, sind drei thermische Effekte zu bemerken; die der primären Kristallisation zwischen 555° und 975° und zwei durch ein Temperaturinterwall von 30° getrennte Haltepunkte. Der erste Haltepunkt liegt bei 555°, der zweite bei 525°. Die Zeitdauern des Haltepunktes bei 555° erreichen den maximalen Wert bei 43.6 Atomprozent Ca und werden gleich Null einerseits bei 29.5 %, andererseits bei 50 % Calcium. Extrapoliert

[1] Mit Sternchen sind die von Donsky gemachten Angaben gekennzeichnet.

man die Zeiten des zweiten Haltepunktes aus den drei ersten Werten von 26 Atomprozent Calcium an, so ergibt sich, als Schnittpunkt beider Geraden, die Konzentration von 43.8 Atomprozent Ca. Die bei höheren Calciumkonzentrationen auftretenden Haltepunkte bei

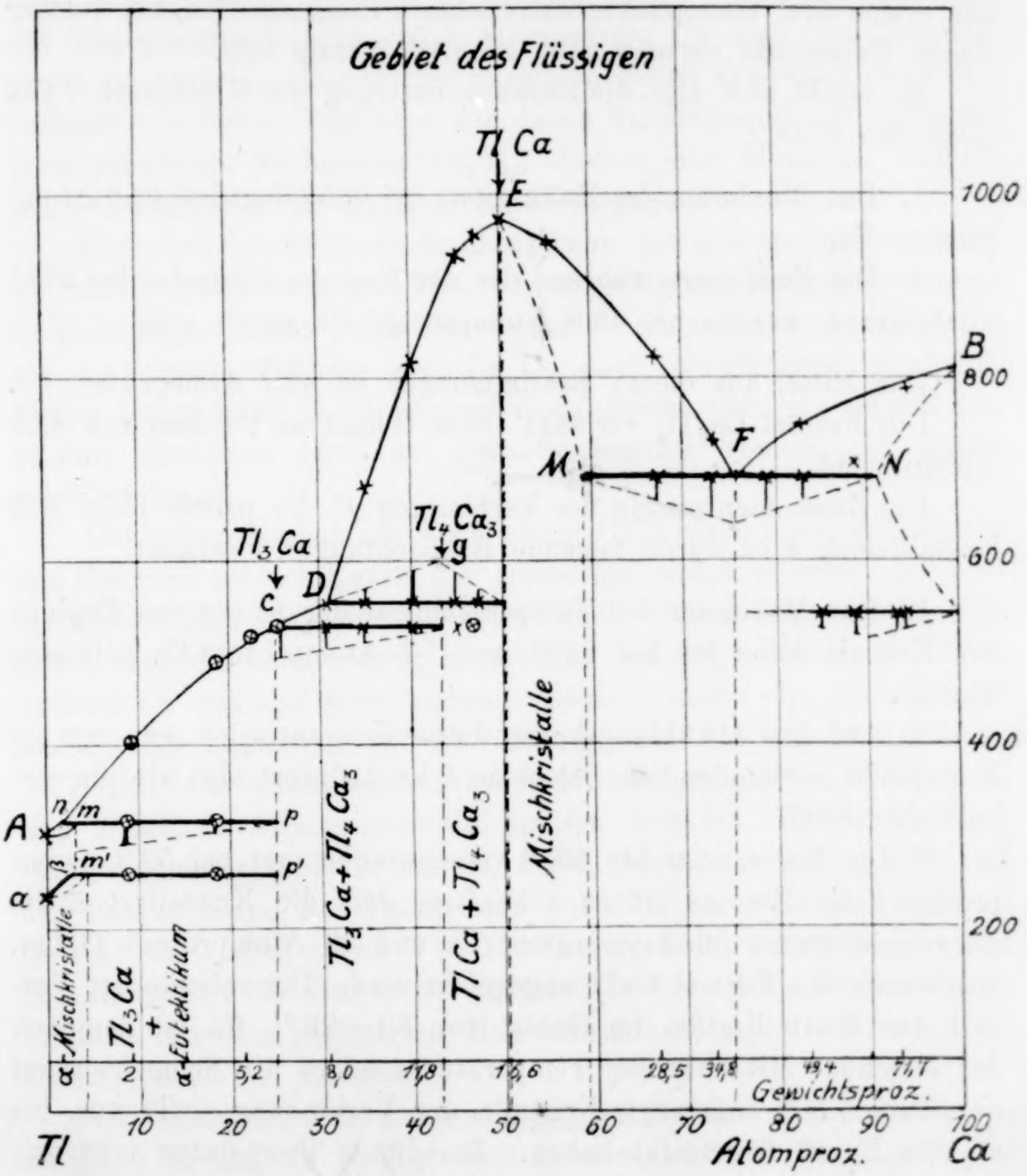


Fig. 4.

525° können natürlich nicht in Betracht kommen, da die Reaktion Schmelze D + Kristalle CaTl ⟶ Kristalle Ca_3Tl_4 bei gewöhnlich angewandter Abkühlungsgeschwindigkeit nicht zu Ende geht, weil die Verbindung CaTl von der Verbindung Ca_3Tl_4 umhüllt und dadurch die Schmelze D von der Verbindung CaTl, mit der sie reagieren soll, getrennt wird.

Die Folgen der Umhüllung können naturgemäfs auf die Zeitdauern der Haltepunkte, bei denen die Verbindung CaTl überhaupt nicht abgeschieden ist, oder nur in geringer Menge sich ausgeschieden hat, nicht von Einflufs sein; deshalb dürfte die aus den Zeitdauern der ersten drei Haltepunkte extrapolierte Konzentration, bei welcher dieser Haltepunkt verschwindet, ziemlich richtig sein.

Es ergibt sich also die Zusammensetzung der Kristallart *G* aus folgenden Daten:

1. Das Maximum der Haltezeiten bei 555° liegt bei 43.6 Atomprozent Ca.

2. Die Zeitdauern während der der Rest der Schmelze bei 524° kristallisiert, werden bei 43.8 Atomprozent Ca gleich null.

Das Mittel aus diesen Bestimmungen ist 43.7 Atomprozent Ca.

Die Formel Ca_3Tl_4 verlangt einen Gehalt an Calcium von 42.9 Atomprozent.

Die Zusammensetzung der Verbindung *E*, die primär längs *DE* kristallisiert, wird durch folgende Beobachtungen bestimmt.

1. Das Maximum der Temperatur auf der Kurve des Beginns der Kristallisation ist bei 969° und 50 Atomprozent Ca gefunden worden.

2. Auf der Abkühlungskurve dieser Konzentration war nur ein Haltepunkt vorhanden, die Schmelze *E* kristallisiert also wie ein einheitlicher Stoff.

3. Die Haltezeiten bei 555° verschwinden erst bei 50.2 Atomprozent Ca. Hieraus ist zu schliefsen, dafs die Kristallart *E* die Zusammensetzung 50 Atomprozent Ca und 50 Atomprozent Tl hat, also durch die Formel CaTl angegeben wird. Der vollständige Verlauf der Kristallisation im Gebiet von 50—26 % Ca ist demnach der folgende: Mit sinkender Temperatur sondern die Schmelzen, auf der Kurve *ED* angelangt, Kristalle der Verbindung CaTl aus, bis sie den Punkt *D* erreicht haben. Bei dieser Temperatur tritt nun die thalliumreiche Schmelze *D* in Reaktion mit den vorhandenen Kristallen von CaTl, es entsteht dabei eine neue Kristallart Ca_3Tl_4.

Ist die Anfangskonzentration der Schmelze calciumreicher, als die des Punktes *G*, so sollte die Kristallisation hier enden, da aber wegen Umhüllung die vorhandene Menge von CaTl nicht verschwindet, so treten noch kleine Haltepunkte bei 524° auf. Die Schmelzen, deren Konzentrationen zwischen *D* und *G* liegen, scheiden, nachdem

die Kristalle von CaTl fast verschwunden sind, die Kristallite der Verbindung Ca_3Tl_4 primär längs DC aus, um im Punkte C angelangt, die zurückbleibende Schmelze in Form von $CaTl_3$ kristallisieren zu lassen. Die mikroskopische Betrachtung der Schliffe bestätigt den oben beschriebenen Verlauf der Kristallisation. Auf allen Schliffen der Legierungen mit 35—47.5 Atomprozent Ca sind drei Kristallarten zu erkennen. Die primär ausgeschiedenen Kristallite von CaTl, umhüllt von hellen Schichten der durch Reaktion mit der Schmelze D entstandenen Verbindung Ca_3Tl_4, sind in eine bläuliche, einheitliche Grundmasse der $CaTl_3$-Kristalle eingebettet.

Die eben beschriebene Struktur kann nur erkannt werden, wenn die Schliffe gleich nach dem Polieren mikroskopisch betrachtet werden. CaTl-Kristalle zeigen dann eine hellgelbe Anlauffarbe, während die sie umgebende Schicht von Ca_3Tl_4 noch hellglänzend erscheint. Dieser Unterschied in den Anlauffarben gleicht sich sehr schnell aus, so dafs man dann nur zwei Strukturelemente voneinander unterscheiden kann.

Der Schmelzpunkt der Verbindung CaTl wird durch den Zusatz von Calcium auf der Kurve EF erniedrigt, wobei während der Kristallisation sich Mischkristalle ausscheiden. Dieses folgt aus der Tatsache, dafs die eutektischen Haltezeiten bei 692° sich zu 59 Atomprozent Ca extrapolieren lassen. Ebenso zeigte die Abkühlungskurve einer Legierung mit 55.7 Atomprozent Ca nur einen Knick zu Beginn der Kristallisation bei 652°. Schmelzen der Konzentration F mit 77 Atomprozent Ca spalten sich bei 692° in zwei gesättigte Mischkristalle M und N, deren Zusammensetzung sich aus der Extrapolation der Haltezeiten bei 692° zu 59 und 91 Atomprozent Ca ergibt. Von 77—100 Atomprozent kristallisieren die Schmelzen auf der Kurve BF zu einer Reihe calciumreicher Mischkristalle mit dem gesättigten Mischkristalle N, mit 91 Atomprozent Calciumgehalt als Endglied.

Die mikroskopische Untersuchung der Schliffe aller Legierungen zwischen 55 und 85 Atomprozent konnte nicht zur Bestätigung der Befunde der thermischen Analyse herangezogen werden, da die polierten Flächen sich sofort, ehe man den Regulus unter das Mikroskop gebracht hatte, mit einer Oxydhaut überzogen und die Betrachtung unmöglich machten. Das Anfeuchten des Poliertuches mit Benzol oder Petroleum führte, trotzdem sie mit Natrium getrocknet waren, zu keinen besseren Resultaten.

Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit 85—94.3 Atom-

prozent Ca sind noch Haltepunkte bei etwa 540° zu erkennen. Das enge Gebiet, auf dem sie auftraten, hauptsächlich aber die Unbeständigkeit der Legierungen, erlaubte keine sicheren Schlüsse über den sich bei 540° abspielenden Vorgang zu ziehen. Eine etwas gröfsere Beständigkeit der Schliffflächen dieser Reguli erlaubte helle Polygone, die schwarze Einschlüsse enthielten, zu erkennen. Die schwarzen Einschlüsse hatten ein dem Calcium ähnliches Aussehen, so dafs man hierin einen Hinweis auf den Zerfall des Mischkristalles *N* sehen könnte.

Alle Calcium-Thalliumlegierungen zeichnen sich durch grofse Unbeständigkeit, sowohl an der Luft, als auch im Exsikkator, wiewohl hier in einem geringeren Mafse, aus. Von 30—55 % Ca sind sie härter als Thallium. Calciumreichere Legierungen sind sehr brüchig.

Calcium-Bleilegierungen.

Über die Blei-Calciumlegierungen liegen Angaben von Carbon[1] und Donsky[2] vor.

Carbon erhielt Calcium-Bleilegierungen, indem er Chlorcalcium auf eine Blei-Natriumlegierung im geschmolzenen Zustande einwirken liefs. Es bildete sich dabei eine Legierung mit 81.10 % Pb, und 17.10 % Ca, welche aufserdem noch 0.32 % Na, 0.52 % Si und 0.58 % Mg enthielt.

Donsky stellte die Blei-Calciumlegierungen durch Zusammenschmelzen beider Metalle her, indem er bei 700°, der Temperatur, bei der sich das Calcium in Blei sofort auflöst, Stücke von Calcium in das geschmolzene Blei eintrug. Auf diese Weise konnte er Legierungen mit einem Gehalt an Calcium bis 41 Atomprozent herstellen. Auch fand er, dafs bei 25 Atomprozent Ca die Verbindung $CaPb_3$ existiert, die bei 650° schmilzt. Aus der Extrapolation der eutektischen Haltezeiten bei 623° und der Tatsache, dafs die Legierungen mit 26 und 26.4 Atomprozent Ca homogen erscheinen, schliefst er, dafs die Schmelzen von 25—28 Atomprozent Ca zu Mischkristallen kristallisieren. Den weiteren Verlauf der Kurve des Beginns der Kristallisation konnte er, da die Schutzröhrchen des Thermoelementes durch die bei der Reaktion zwischen den Metallen frei werdende Wärme zerstört wurden, nicht verfolgen. Das Einführen des Thermoelementes, nachdem die Reaktion sich schon vollzogen

[1] H. Carbon, *Lieb. Ann.* **1859**, 111.
[2] Donsky, *Z. anorg. Chem.* **57**.

hatte, war nach seinen Angaben unmöglich, da sich eine Rinde des Oxyds, die mit dem Schutzrohr nicht zu durchbrechen war, bildete.

Ich versuchte diese Legierungen in der Weise herzustellen, dafs ich beide Metalle zugleich in dem Schmelzgefäfse im Wasserstoffstrome erhitzte und erst nach der Reaktion, die sehr heftig, unter Feuererscheinung verläuft, das Thermoelement in die Schmelze einführte. Dieses gelingt bei Schmelzen mit mehr als 40 Atomprozent Ca erst bei Temperaturen zwischen 900 und 1150°. Bei der heftigen Reaktion zwischen Blei und Calcium platzen die Porzellanschmelzröhren sehr häufig, so dafs beinahe alle Konzentrationen mehrmals wiederholt werden mufsten.

Die schnelle Erhitzung des Calciums mit Blei im Wasserstoffstrome hat den Vorteil, dafs Calcium sich nur wenig oxydiert, so dafs die Konzentrationsverschiebung durch den Abbrand nur unerheblich ist. Die so erhaltenen Reguli waren durch und durch metallisch. Die Schmelzröhren wurden durch die Legierungen bis zu 70 Atomprozent Ca überhaupt nicht angegriffen, von 80 Atomprozent Ca an fanden sich kaum merkliche Mengen des Oxyds.

Da die spezifischen Gewichte der Metalle sehr verschieden sind, wurden, um die Kristallisation bei gleichen Abkühlungsbedingungen sich vollziehen zu lassen, die Metalle so abgewogen, dafs das Gesamtvolumen der Schmelzen immer 5 ccm betrug. Die eutektischen Haltezeiten müssen, um miteinander vergleichbar zu werden, mit der Abkühlungsgeschwindigkeit multipliziert und auf eine konstante Gewichtsmenge reduziert werden.

Tabelle 5 und das Diagramm Fig. 5 geben die Ergebnisse dieser Untersuchung wieder. In der Tabelle sind der Übersichtlichkeit wegen auch die Daten der von Donsky untersuchten bleireicheren Konzentrationen aufgenommen; sie sind mit Sternchen gekennzeichnet.

Man ersieht (Fig. 5), dafs Donsky auf der Kurve des Beginns der Kristallisation ein Maximum bei der Zusammensetzung $CaPb_3$ gefunden hat. Bei dieser Konzentration verschwinden nach Donsky die eutektischen Haltezeiten beim Schmelzpunkte des Bleis. Zwischen 25 und 28.5 Atomprozent Ca kristallisieren Mischkristalle, die etwas calciumreicher sind, als diese Verbindung.

Vom Punkte *D*, der das nonvariante Gleichgewicht zwischen den Kristallarten *K* und *l*, der Schmelze und dem Dampfe darstellt, läuft eine Kurve des univarianten Gleichgewichtes *DE* steil zu höheren Temperaturen hinauf. Längs desselben scheidet sich bei sinkender Temperatur primär die Kristallart *E* aus.

Tabelle 5.

Calcium-Bleilegierungen.[1]

Calciumgehalt der Legierungen At.-%	Gew.-%	Temp. des Beginns der Kristallisat.	Temp. der Haltepunkte	Zeitdauer d. Haltep. auf 1 g reduziert	Gesamtgew. der Reguli in g
0*	0	330	—	6.5	—
9.2*	2.0	548	332	4.0	—
18.8*	4.3	617	331	2.3	—
24.6*	6.0	649	330	0.3	—
26.0*	6.4	648	—	—	—
26.4*	6.5	647	—	—	—
30.6*	7.9	641	625	1.6	—
36.2*	9.9	—	623	5.2	—
41.2*	12.0	—	623	3.5	—
42.4	12.5	795	634	2.5	32.37
46.2	14.3	893	629	1.5	14.9
49.5	16.2	937	625	0.4	28.84
51.8	17.2	982	947	2.8	27.5
57.1	20.5	1070	950	1.3	24.7
62.5	24.4	1105	951	0.4	22.6
68.2	29.4	1102—964	—	—	20.14
74.1	35.7	1030—788	—	—	17.69
80.2	44.1	967	702	0.4	15.24
86.6	55.6	807	701	1.9	12.8
93.2	72.5	770	720	1.6	10.35
100	100	808	—	—	7.95

Demgemäfs haben die Abkühlungskurven dieser Konzentrationen einen Knick zu Beginn der Kristallisation zwischen 634 und 950° und einen Haltepunkt bei 634°, dessen Zeitdauer mit wachsendem Calciumgehalte abnimmt. Die Abkühlungskurve der Legierung mit 49.5 Atomprozent Ca hat aufser einer haltepunktartigen Verzögerung zu Beginn der Kristallisation nur einen ganz geringen Haltepunkt von 4 Sekunden bei 626°. Aus den Tatsachen, dafs erstens die eutektischen Haltepunkte bei 634°, wie aus der Extrapolation hervorgeht, bei der Konzentration von 49.5 Atomprozent verschwinden und dafs zweitens die auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit mehr als 50 Atomprozent Ca bei 950° auftretenden Haltepunkte bei derselben Konzentration, nämlich bei 50 Atomprozent Ca, den maximalen Wert zeigen, ist zu schliefsen, dafs die Legierung mit 50 Atomprozent Calcium zu einer einheitlichen Kristall-

[1] Mit Sternchen sind die von Doxsky gemachten Angaben gekennzeichnet.

art, deren Zusammensetzung durch die Formel CaPb ausgedrückt wird, kristallisieren mufs. Durch die Untersuchung der Struktur dieser Legierung wird dieser Schlufs bestätigt. Die Legierung mit

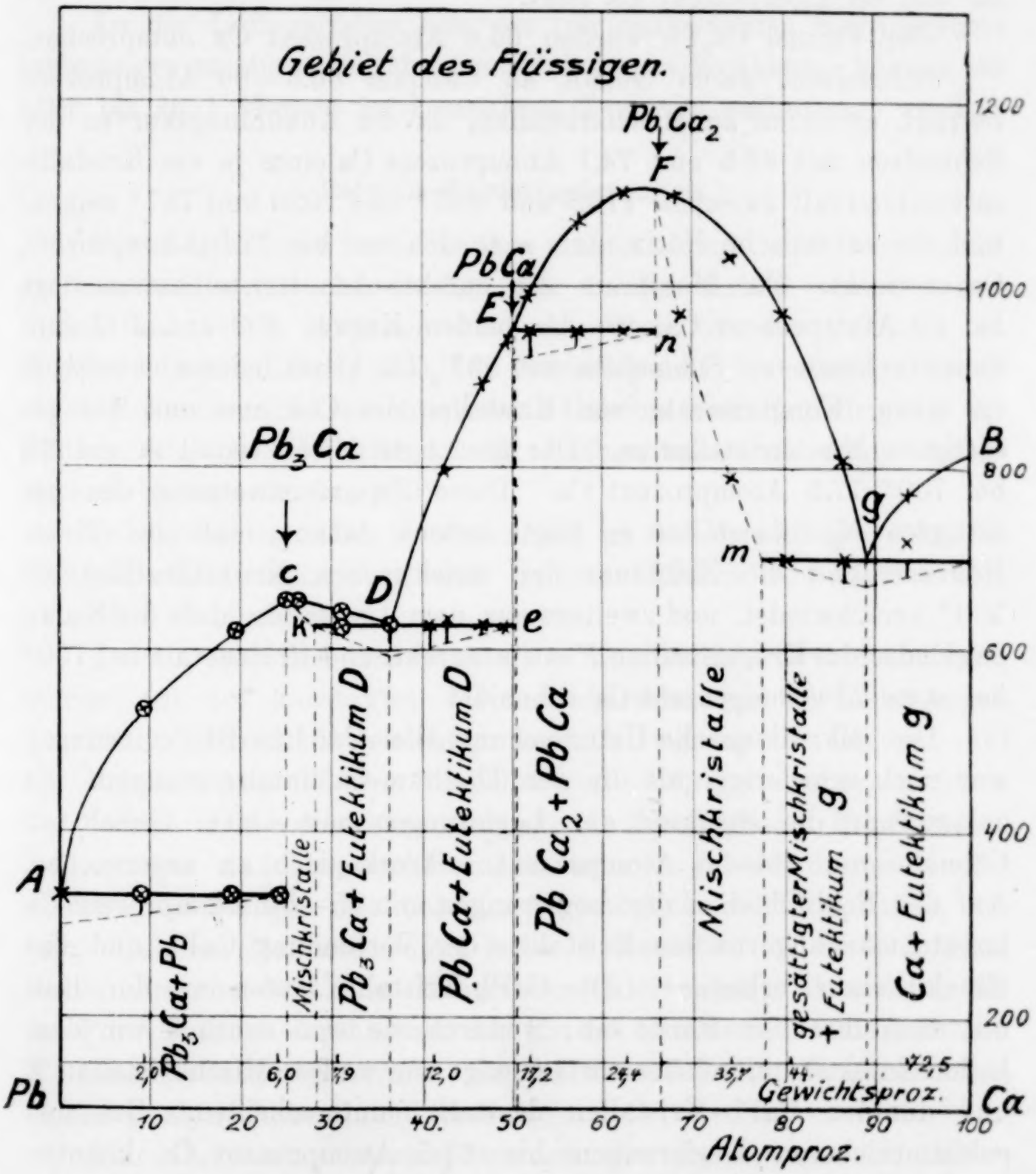


Fig. 5.

49.5 Atomprozent Ca war bis auf einzelne Stellen, die minimale Mengen des Eutektikums enthielten, homogen.

Das weitere Steigen der Temperatur des Beginns der Kristallisation von 950 bis auf 1105° wird durch das Auftreten einer neuen Kristallart hervorgerufen.

Ihre Zusammensetzung wird dadurch bestimmt, dafs

1. die Zeiten der Kristallisation auf der Horizontalen En bei 67.5 Atomprozent Calcium verschwinden und dafs

2. das Maximum der Temperaturen auf der Kurve EF zwischen 63 und 68 Atomprozent Ca liegt.

Der Formel Ca_3Pb würden 66.6 Atomprozent Ca entsprechen.

Schmelzen, deren Gehalt an Calcium 66.6—89 Atomprozent beträgt, erstarren zu Mischkristallen, da die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 68.5 und 74.1 Atomprozent Calcium je ein Kristallisationsintervall zwischen 1102 und 965° und 1030 und 787° zeigen, und die eutektische Horizontale mG sich nur bis 77.5 Atomprozent Ca erstreckt. Das Maximum der eutektischen Kristallisation liegt bei 89 Atomprozent Ca, wo die beiden Kurven FG und BG zum Schnitte kommen. Schmelzen mit 89% Ca kristallisieren eutektisch zu einem Konglomerate von Kristallen des Calciums und des gesättigten Mischkristalles m. Der gesättigte Mischkristall m enthält bei 700° 77.5 Atomprozent Ca. Diese Zusammensetzung des gesättigten Mischkristalles m folgt erstens daraus, dafs bei dieser Konzentration die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 700° verschwindet, und zweitens aus dem Umstande, dafs die Kurve des Endes der Kristallisation Fm die eutektische Horizontale bei 700° bei etwa 77 Atomprozent Ca schneidet.

Die mikroskopische Untersuchung aller Calcium-Bleilegierungen war noch schwieriger als die der Thallium-Calciumlegierungen. Es gelang nur die Struktur der Legierungen mit einem Gehalt an Calcium von 35—50 Atomprozent mikroskopisch zu untersuchen. Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 35—50 Atomprozent Ca konnte man abgerundete Kristallite der Verbindung CaPb und das Eutektikum D erkennen. Die CaPb-Kristalle laufen an der Luft mit dunkelbrauner Farbe an, wodurch sie sich deutlich von dem hellen Eutektikum, welches ein Gemenge von weifsen Mischkristallen K und dunklen CaPb-Kristallen darstellt, unterscheiden. Bei den calciumreicheren Legierungen bis 62.5 Atomprozent Ca konnten noch eben zwei in sich homogene Strukturelemente erkannt werden: das viel stärkere oxydierte, schwarz erscheinende, primäre Element Ca_3Pb und ein helleres sekundäres CaPb.

Alle Versuche, die calciumreicheren Legierungen mikroskopisch zu untersuchen, wurden durch aufserordentlich grofse Oxydationsfähigkeit ihrer Schliffflächen verhindert. Nur auf der Schliffläche des Regulus mit 93.1 Atomprozent Ca konnte primär gebildetes Calcium von einem Eutektikum, welches zwei Kristallarten enthielt,

von dem die eine etwas langsamer anlief als die andere, unterschieden werden. Ob sich auf der Kurve des Beginnes der Kristallisation reines Calcium oder ein sehr bleiarmer Mischkristall ausscheidet, mufs dahingestellt werden.

An der Luft zerfallen alle von mir untersuchten Blei-Calciumlegierungen zu einem tiefschwarzen Pulver, im Exsikkator können sie aber bis zu 1 Monate im kompakten Zustande aufbewahrt werden.

Calcium-Kupferlegierungen.

Die Legierungen von Kupfer und Calcium sind noch nicht systematisch untersucht worden, nur in der Arbeit von Donsky[1] findet man einige Angaben über das Verhalten des Calciums zu Kupfer. Donsky fand, dafs der Schmelzpunkt des Kupfers durch einen Zusatz von 1 Gewichtsprozent Calcium eine Erniedrigung um 8°, von 5% um 74° erfährt. Er beobachtete auch einen eutektischen Haltepunkt bei 920°.

In der vorliegenden Untersuchung ist der Versuch gemacht, die Kristallisationsvorgänge in dem System Calcium und Kupfer eingehender zu studieren.

Da die spezifischen Gewichte der Metalle sehr verschieden sind, wurde mit auf konstantes Volumen berechneten Gewichtsmengen gearbeitet. Bis 12.5 Gewichtsprozent Ca wurden die Mengen auf ein Volumen von 2.5 ccm berechnet, die übrigen Konzentrationen auf 5 ccm. Die Versuchsanordnung war die folgende: Kupferreiche Legierungen sind hergestellt, indem man in geschmolzenes Kupfer abgewogene Mengen des Calciums, womöglich in einem Stück, zugab. Calcium löst sich sofort unter Aufleuchten in der Schmelze, wobei eine beträchtliche Menge von Calciumdampf entweicht, der im Porzellanschmelzrohre mit der für das Calcium charakteristischen Flammenfärbung verbrennt. Es mufsten deshalb alle Konzentrationen analytisch bestimmt werden.

Zur Calciumbestimmung wurden die Legierungen in HNO_3 gelöst und aus der ammoniakalischen Lösung mit Ammoniumoxalat das Calcium gefällt. Nach dem Auswaschen des Calciumoxalats wurde dasselbe mit Kaliumpermanganat titriert.

Die calciumreichen Legierungen sind in der Weise hergestellt, dafs zuerst das Calcium zum Schmelzen gebracht wurde, dann das Kupfer als Draht von ca. 1 mm Dicke, durch eine Öffnung in dem

[1] *Z. anorg. Chem.* 57, 218.

Deckel des Schmelzrohres der Schmelze zugegeben wurde. Der Draht löst sich sofort auf. Um aber eine wirklich homogene Schmelze zu erhalten, ist es nötig gut umzurühren. Hierzu wurde ein Porzellanrohr benutzt, doch gelang es leider nicht immer, da die spezifischen Gewichte der Metalle zu verschieden sind, die Schmelzen dadurch homogen zu machen. Besonders in den calciumreichen, mit mehr als 50% Ca, ist es sehr schwierig, die Unhomogenität der Schmelzen durch Rühren zu beseitigen, aufserdem war man bei diesen Schmelzen gezwungen, um deutliche thermische Effekte zu erhalten, mit gröfseren Mengen der Metalle (5 ccm) zu arbeiten. Da die thermischen Effekte zu Beginn der Kristallisation sehr klein sind, so entzogen sich bei den calciumreichen Schmelzen dieselben von 40—60% immer der Beobachtung.

Die Zeitdauern der eutektischen Kristallisationen sind, wie auch

Tabelle 6.

Calcium-Kupferlegierungen.

Ca-Gehalt d. Legierungen Gew.-%	Primäre Kristallisation	Eutekt. Kristallisat.		Umwandlung		Gesamtgew. d. Legierung. in g
		Temp.	Zeitdauer reduziert	Temp.	Zeitdauer reduziert	
0	1084	—	—	—	—	22.3
1.25	1079	908	1.4	—	—	22.21
1.63	1049	895	2.3	—	—	20.7
1.92	1010	910	2.4	—	—	20.5
5.7	—	910	5.9	—	—	17.5
8.5	932	912	2.2	—	—	16.1
12.5	933	—	—	—	—	14.1
15	925	557	0.5	—	—	26.5
18.77	847	557	1.8	—	—	23.8
23.55	802	557	2.5	465	0.1	21.3
30	705	561	3.9	—	—	18.8
35.41	—	558	6.3	—	—	17.0
37.55	—	562	4.2	—	—	16.4
40	—	562	5.1	475	?	15.7
47.02	—	560	7.8	489	?	17.0
48.5	—	560	2.1	482	0.7	13.8
50	—	561	1.8	475	0.3	13.5
60	—	—	—	481	1.7	11.9
70	745	—	—	479	3.1	10.5
81.97	808—715	—	—	490	1.8	9.4
90	784	—	—	457	1.1	8.6
100	808	—	—	—	—	7.95

sonst, auf Gewichtseinheit reduziert und mit den übrigen Daten in der Tabelle 6 zusammengestellt.

Wie aus dem Diagramm 6 zu ersehen ist fallen bis 5.7 Gewichtsprozent Ca die Temperaturen des Beginnes der Kristallisation

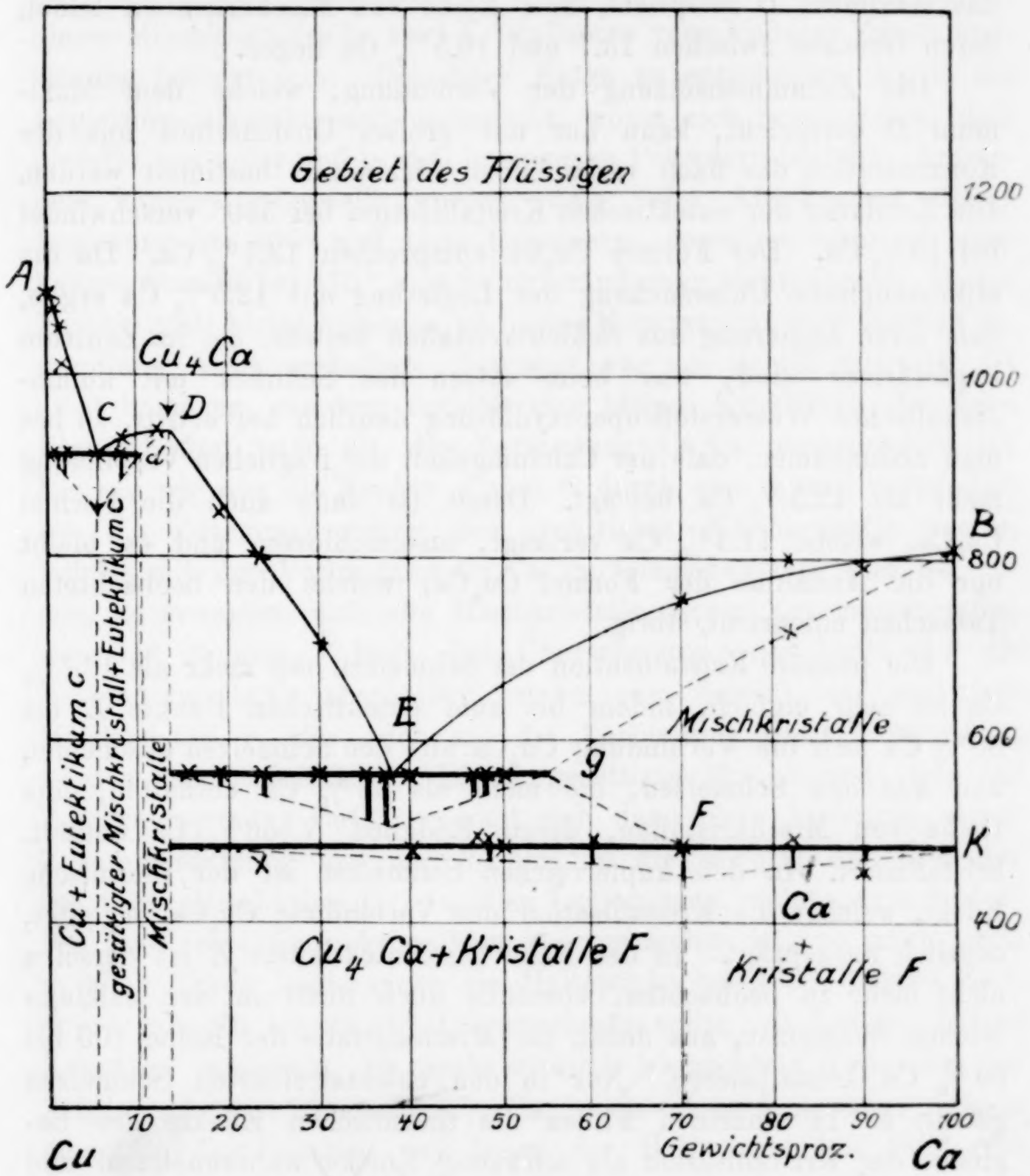


Fig. 6.

steil zu tieferen Tempertaturen. Die Abkühlungskurve einer Schmelze mit 5.7% Ca hat nur einen thermischen Effekt bei 910°. Wir befinden uns hier in dem eutektischen Punkte *C*, dessen Zeitdauer einerseits bei der Konzentration des reinen Kupfers, andererseits bei der Konzentration von 10.5% Ca verschwindet. Die Kurve des

Beginnes der Kristallisation *CD* steigt von dem Punkte *C* bis zum Punkte *D*, der bei 13.7% Ca liegt, an. Hieraus folgt, dafs aus den Schmelzen, welche kupferreicher als der eutektische Punkt *C* sind, praktisch reines Kupfer kristallisiert, während die Verbindung, der das Maximum *D* entspricht, eine Reihe von Mischkristallen bildet, deren Grenzen zwischen 13.7 und 10.5% Ca liegen.

Die Zusammensetzung der Verbindung, welche dem Maximum *D* entspricht, kann nur mit grofser Unsicherheit aus der Konzentration des flach verlaufenden Maximums bestimmt werden. Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 560° verschwindet bei 13% Ca. Der Formel Cu_4Ca entsprechen 13.7% Ca. Da die mikroskopische Untersuchung der Legierung mit 12.5% Ca ergab, dafs diese Legierung aus Schichtkristallen besteht, die im Zentrum kupferärmer sind, was beim Ätzen des Schliffes mit ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung deutlich hervortritt, so hat man anzunehmen, dafs der Calciumgehalt der fraglichen Verbindung mehr als 12.5% Ca beträgt. Damit ist dann auch die Formel Cu_5Ca, welche 11.3% Ca verlangt, ausgeschlossen und es bleibt nur die Annahme der Formel Cu_4Ca, welche den beobachteten Tatsachen entspricht, übrig.

Die primäre Kristallisation der Schmelzen mit mehr als 13.7% Ca ist sehr einfach, indem bis zum eutektischen Punkte *E* bei 38% Ca sich die Verbindung Cu_4Ca aus den Schmelzen abscheidet, und aus den Schmelzen, die mehr als 38% Ca enthalten, eine Reihe von Mischkristallen, deren Endglied *G* 56% Ca enthält, kristallisiert. In den kupferreichen Schmelzen ist der thermische Effekt, welcher die Kristallisation der Verbindung Cu_4Ca begleitet, deutlich ausgeprägt. In der Nähe des Eutektikums *E* ist derselbe nicht mehr zu beobachten, ebenfalls auch nicht in den calciumreichen Schmelzen, aus denen die Mischkristalle der Reihe 100 bis 59% Ca kristallisieren. Nur in den calciumreichsten Schmelzen gelang es in einzelnen Fällen die thermischen Effekte des Beginnes der Kristallisation als schwache Knicke wahrzunehmen und in einem Falle den Beginn und das Ende der Kristallisation zu fassen. Die Schmelzen von 13.5—59% Ca zeigen bei 560° einen deutlichen eutektischen Haltepunkt, dessen maximale Zeitdauer die Lage des eutektischen Punktes *E* mit ziemlich guter Übereinstimmung bestimmt.

Aufser dem eutektischen Haltepunkte beobachtet man auf den Abkühlungskurven der Legierungen von 23.5% Ca bis 90% inkl.

schwache thermische Effekte bei einer Temperatur von 480°; das Maximum der Zeitdauer dieser Haltepunkte liegt bei der Legierung mit 70% Ca. Dieser Haltepunkt der Legierung mit 70% Ca könnte sowohl durch eine Umwandlung ohne Konzentrationsänderung des Mischkristalles mit 70% Ca, als auch durch einen Zerfall dieses Mischkristalles in zwei Kristallarten verschiedener Zusammensetzung bedingt sein. Um diese Frage zu entscheiden, wurde die Legierung mikroskopisch untersucht, wobei sich herausstellte, dafs dieselbe aus unter und in sich homogenen Polyedern besteht. Aufserdem konnte festgestellt werden, dafs beim Abschrecken dieser Legierung bei 600° und beim Exponieren derselben während einer halben Stunde bei 470° eine Strukturänderung nicht eintritt. Dieser Mischkristall bleibt homogen und seine Homogenität wird durch Umwandlung nicht verändert. Dagegen war der Schliff mit 60% Ca nicht homogen, sondern enthielt eine hellere Kristallart, die ihren Eigenschaften nach als die Verbindung Cu_4Ca anzusprechen ist. Denken wir uns die Punkte *F* und *G* durch eine Kurve verbunden, die die Zusammensetzung der gesättigten Mischkristalle angibt, welche mit der Verbindung Cu_4Ca im Gleichgewichte sind, so hat man zu erwarten, dafs alle Mischkristalle, deren Zusammensetzung zwischen *G* und *F* liegt, bei Überschreitung der Linie *G F* die Verbindung Cu_4Ca abscheiden, wobei zum Schlufs der gesättigte Mischkristall *F*, der auch als die Verbindung $CuCa_4$? aufgefafst werden kann, nachbleibt. Dieser gesättigte Mischkristall von der Zusammensetzung $CuCa_4$ wandelt sich dann ohne Änderung seiner Zusammensetzung aus der β-Form in die α-Form um. Da der gesättigte Mischkristall *G* in allen Legierungen, welche zum Schlufs bei 560° eutektisch kristallisieren, vorhanden ist, so wäre auch in allen diesen Legierungen ein Haltepunkt bei 480°, dessen Zeitdauer von 70 bis 23.5% Ca abnehmen sollte, zu finden. Dieser Annahme entspricht die auch wirklich beobachtete Änderung der Zeitdauern von 70%—13.5% Ca, doch ist zu bemerken, dafs in einzelnen Legierungen, bei denen der Haltepunkt bei 480° sehr klein ist, derselbe sich der Beobachtung entzog. In den Legierungen von 70—90% Ca finden sich ebenfalls Haltepunkte bei fast derselben Temperatur (480°) wie in den kupferreicheren Legierungen. Durch die Reaktion, welche bei dieser Temperatur vor sich geht, zerfallen die Legierungen in Calcium und den gesättigten Mischkristall *F*, was mikroskopisch deutltch in der Legierung mit 82 und 90% Ca zu erkennen war. Nach gewöhnlicher Abkühlung sah

man graue Kristallite des Calciums umgeben von braunen Kristallen der Kristallart *F*.

Die Untersuchung der Struktur der Legierungen bestätigt die Befunde der thermischen Analyse. Reguli der Konzentrationen von 0—5.7 Gewichtsprozent Ca bestehen aus primär kristallisiertem Kupfer und dem es umgebenden fein-lamellaren Eutektikum, dessen einer Bestandteil, nach dem Ätzen mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd, blau bis schwarz erscheint, während der andere die dem Kupfer eigene Färbung behält. Das schön ausgebildete Eutektikum mit 5.7% Ca läfst deutlich eine Anordnung in einzelne Polygone, welche aus feinen Lamellen des Kupfers und des gesättigten Mischkristalles *d* bestehen, erkennen (s. Tafel V, Fig. 1). Die Legierung mit 8.5% Ca läfst neben diesem Eutektikum grofse blau geätzte Kristallite des gesättigten Mischkristalles *d* erkennen. Der Regulus mit 12.5% weist, wie erwähnt, nur eine einzige Kristallart auf; die Legierungen mit einem Gehalte an Calcium von 15—38% bestehen aus rechteckigen, zu langen aneinandergeordneten Kristallen der Verbindung Cu_4Ca, die voneinander durch ein Eutektikum getrennt sind. Dasselbe besteht hauptsächlich aus dem gesättigten Mischkristalle *G* und nur geringen Mengen der Verbindung Cu_4Ca, weil, wenn eine Kristallart eine besonders hohe Kristallisationsgeschwindigkeit besitzt, sich an ihr auch ein Teil ihrer Substanz, die sonst immer im Eutektikum zu finden ist, abscheidet. Ähnliche Abnormitäten treten bekanntlich bei den Siliciumschmelzen auf, aus denen das Silicium in Form der primären Ausscheidung vollständig auskristallisiert.

Die Struktur der Legierungen mit mehr als 38% Ca ist sehr gut zu erkennen. Die Mischkristalle zeigen die schönsten, durch die Oxydation an der Luft hervorgerufenen Interferenzfarben, vom hellen Grün bis zu tiefroten Nuancen. Von 50—70% Ca konnte man neben dem dunkelrot angelaufenen gesättigten Mischkristalle *F* hellerscheinende Einschlüsse der Verbindung Cu_4Ca, die sich aus dem bei höherer Temperatur beständigen Mischkristalle *G* abgeschieden hat, erkennen. Calciumreichere mit 82 und 90% zeigten braune Polyeder, in denen grauschwarze, dem Calcium ähnliche Einschlüsse, vorhanden waren. Das Auftreten dieser Einschlüsse wird durch die bei 480° eintretende Reaktion, bei der sich diese Legierungen in die Kristallart *F* und das Calcium spalten, bedingt.

Legierungen von 0—8% Ca sind gegen Wasser beständig, denn es konnte keine Wirkung desselben auf diese Legierungen im Laufe

mehrerer Stunden beobachtet werden; sie behalten die dem Kupfer eigene Farbe, sind aber schon bei einem Zusatz von 1.25% Ca etwas härter als das reine Metall. Die übrigen zeichnen sich durch grofse Brüchigkeit aus, zersetzten Wasser unter Wasserstoffentwickelung und laufen, je nach dem Calciumgehalte mehr oder weniger schnell an der Luft an. Ebenso wie die vorher untersuchten Legierungen des Calciums zerfallen auch diese Legierungen an der Luft in 2—3 Stunden zu Pulver, das bis 35% Ca die Farbe des Messings hat. Von 35—100% Ca sind die eben hergestellten Reguli silberweifs, beim Liegen an der Luft zerfallen dieselben schnell zu einem grauen Pulver.

Silber-Calciumlegierungen.

In der Literatur sind keine Angaben über das Verhalten des Calciums zu Silber vorhanden.

Als Material zu dieser Untersuchung sind das obengenannte Calcium und Silber von der Gold- und Silber-Scheide-Anstalt in Frankfurt a. M. angewandt worden. Da das Auflösen der Metalle ineinander beim Schmelzpunkte des Calciums sehr energisch vor sich geht, stellte es sich als zweckmäfsig heraus, um die bei der Reaktion auftretende Verflüchtigung des Calciums zu vermindern, mit Mengen von ca. 10 g Gesamtgewicht zu arbeiten. Die verhältnismäfsig kleinen Mengen der Legierungen beeinflussen die Empfindlichkeit der Methode nicht, haben aber den Vorteil eines geringeren Abbrandes und leicht erreichbarer Homogenität. Das erste ist sehr wichtig, da die Gebiete, in denen verschiedene Kristallarten auftreten, nahe aneinanderliegen, so dafs man durch einen stärkeren Abbrand in andere Zustandsfelder des Diagrammes, als beabsichtigt war, gelangen würde. Bei den angewandten Mengen konnte der Abbrand zwischen 1—2% gehalten werden. Die Untersuchung der Legierungen mit mehr als 50 Atomprozent Calcium wurden an Schmelzen konstanten Volumens von 5 ccm ausgeführt, die silberreicheren Konzentrationen sind mit Schmelzen, deren Volumen 1.5 ccm betrug, untersucht worden. Obwohl der Abbrand, wie erwähnt, 1—2% betrug, so wurden doch noch der Sicherheit wegen alle Konzentrationen analysiert, indem der Gehalt an Silber nach Volhard bestimmt wurde. Nach den so erhaltenen Konzentrationen ist in Atomprozenten des Calciums das Diagramm Fig. 7 gezeichnet.

Die dazu gehörenden Daten sind in der Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7.

Ca-Gehalt der Legierungen		Temperaturen des		1. Haltepunkt		Eutekt. Kristall.		Gesamt-
At.-%	Gew.-%	Beginn d. Krist.	Endes d. Krist.	Temp.	Zeitd. reduz.	Temp.	Zeitdauer reduziert	gewicht d. Legierung
0	0	961	—	—	—	—	—	—
5.8	2.24	897	—	—	—	652	29	22
6.96	2.71	837	—	—	—	652	34.6	16.8
11.25	4.5	727	—	—	—	653	57	9.7
14.22	5.71	—	—	—	—	653	60	16.97
15.2	6.25	681	—	—	—	658	41	9.5
15.65	6.45	679	—	—	—	657	43	9.5
16.92	7.04	692	—	—	—	653	32.5	9.23
18.48	7.77	714	—	685	13.5	657	12	9.11
21.02	9.0	725	—	679	10.2	650	16	8.52
23.28	10.1	726	—	697	5 3	655	4.2	7.63
24.66	10.8	725	—	—	—	—	—	16.28
28.26	13.8	672	—	—	—	593	25	14.8
31.2	14.4	629	—	—	—	597	35	19.65
31.55	14.6	627	—	—	—	595	46	12.36
33.2	15.57	596	—	—	—	—	56	10.64
35.9	17.23	592	—	—	—	540	18	6.61
38.26	18.73	570	—	—	—	546	32	6.5
40.32	20.07	567	—	—	—	547	39	6.28
40.76	20.36	577	—	—	—	550	34	6.18
46.69	21.54	643	—	—	—	538	13	9.68
54	30.45	657	646	—	—	533	8.7	19.44
57.49	33.45	655	637	—	—	540	4.9	18.8
61.16	36.92	617	602	—	—	544	19	16.68
64	39.78	567	—	—	—	557	35	16.23
65	40.84	552	—	—	—	—	63	15.98
70	46.44	546	530	—	—	—	—	14.56
73	50	555	—	—	—	472	12	13.8
75	52.72	543	—	—	—	475	15	13.28
76.44	54.7	502	—	—	—	475	24	12.9
80	59.78	—	—	—	—	471	29	12.1
86	69.55	—	—	—	—	470	27	10.66
90	76.91	—	—	—	—	462	21	10
96.83	90	782	—	—	—	468	12.4	7.95
100	100	808	—	—	—	—	—	7.95

Der Schmelzpunkt des Silbers wird stark durch Zusatz von Calcium erniedrigt. Die Kurve des Beginnes der Kristallisation AC,

auf der, wie wir sehen werden, das Silber kristallisiert, fällt nach einem Zusatz von 13.5 Atomprozent Ca auf 650°, die Temperatur der eutektischen Kristallisation. Der Konzentration C, dem Schnittpunkte der Kurven AC und CD, entspricht das Maximum der

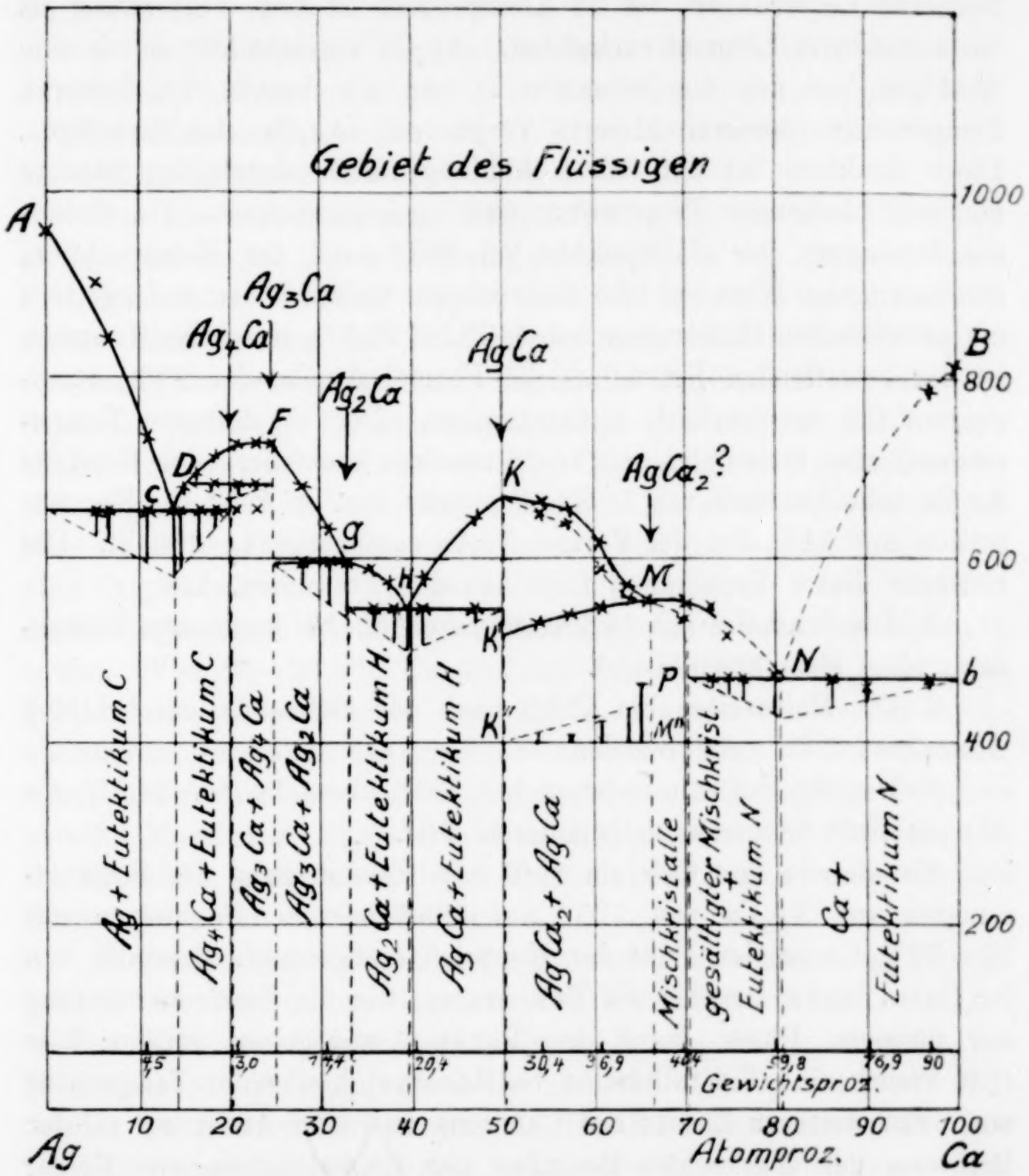


Fig. 7.

eutektischen Kristallisation bei 650°. Aus der Extrapolation der Zeiten der eutektischen Kristallisation folgt, dafs in diesem Gebiete die Schmelze mit der Kristallart A, d. h. reinem Silber, im Gleichgewichte sich befindet. Hat sich bei sinkender Temperatur die Schmelze soweit an Calcium angereichert, dafs die Konzentration C

erreicht wird, so kristallisiert dieselbe zu einem Konglomerate von Kristallen des Silbers und der Verbindung Ag_4Ca. Diese Verbindung scheidet sich aus den Schmelzen, deren Gehalt an Calcium 13.5—15.6 Atomprozent beträgt, primär längs *CD* aus, in calciumreicheren Legierungen, bis 25 Atomprozent ist diese Verbindung als ein sekundäres Element vorhanden. Ag_4Ca entsteht hier durch eine Reaktion, an der die Schmelze *D* und die bereits bei höheren Temperaturen auskristallisierte Verbindung Ag_3Ca sich beteiligen. Diese Reaktion ist auf den Abkühlungskurven durch eine Strecke konstant bleibender Temperatur (683°) gekennzeichnet. Da erstens die Zeitdauern der Haltepunkte bei 683° nach der Extrapolation, den maximalen Wert bei 19.5 Atomprozent Ca aufweisen und zweitens die eutektischen Haltezeiten bei 650° bei 20.3% gleich Null werden, ist der betreffenden Kristallart die Formel Ag_4Ca, der 20% Atomprozent Ca entsprechen, zuzuschreiben. Die bei höheren Temperaturen, also über 683°, mit den Schmelzen koexistierenden Kristalle Ag_3Ca scheiden sich von *D* bis *F* primär aus, in *F* ist die Konzentration mit 25% Ca, der Formel Ag_3Ca entsprechend, erreicht. Die Existenz dieser Verbindung folgt aus den Tatsachen, dafs:

1. Die Schmelze mit 24.6 Atomprozent Ca bei konstanter Temperatur ohne Rest kristallisiert.

2. Die Haltezeiten bei 685°, nach der Extrapolation, bei 25.2 Atomprozent Ca verschwinden.

3. Die Kristallisationsdauer bei 595° ebenfalls bei 24.6% Ca sich zu Null Sekunden extrapolieren läfst.

Ein Zusatz von Calcium ruft eine Erniedrigung des Schmelzpunktes von Ag_3Ca von 725° auf 595° hervor. Schmelzen mit 25—33% Ca sondern, auf der Kurve *FG* angelangt, Kristalle von Ag_3Ca so lange aus, bis die Temperatur, wie die Zusammensetzung der flüssigen Phase durch den Punkt *G* angegeben werden; hier tritt wieder eine Kristallisation bei konstant bleibender Temperatur ein. Ein weiterer Zusatz des Calciums hat eine Änderung in der Richtung der Kurve des Beginnes der Kristallisation zur Folge; von 33.2—36% Ca ist nur ein schwaches Absteigen der Kurve des Beginnes der Kristallisation zu erkennen, von hier fällt dieselbe steil bis 39.4% Ca ab, wo die eutektische Konzentration *H* bei 545° erreicht wird. Diese Änderung in der Richtung der Kurve des Beginnes der Kristallisation beim Punkte *G* wird durch das Auftreten einer neuen Kristallart Ag_2Ca bedingt. Ihre Zusammensetzung ergibt sich aus dem Folgenden:

1. Die Haltezeiten der Kristallisation bei 595° erreichen den maximalen Wert bei einer Legierung mit 33.2 Atomprozent Ca.

2. Eine Schmelze mit 33.2% Ca kristallisiert bei konstanter Temperatur, ihre Abkühlungskurve zeigt nur einen Haltepunkt bei 596°.

3. Die Zeitdauern der eutektischen Kristallisation bei 545° werden bei 33.5 Atomprozent Ca, der Extrapolation nach, gleich Null.

Das Existenzgebiet der Ag_2Ca-Kristalle erstreckt sich von 25 bis 39.5 Atomprozent Ca.

Wie aus dem Diagramm folgt, tritt Ag_2Ca von 25—33.3% Ca als eine sekundäre Kristallart auf, da die Kurve des monovarianten Gleichgewichtes zwischen Ag_3Ca und der Schmelze im Punkte *G*, dessen Konzentration der Zusammensetzung der Verbindung Ag_2Ca entspricht, in die monovariante Kurve der Ag_2Ca-Kristalle und der Schmelze mündet. Es müssen demnach die bis auf 595° abgekühlten Schmelzen von 25—33.3% Ca, nachdem Ag_3Ca-Kristalle sich abgeschieden haben, nicht zu einem Eutektikum, sondern als eine einheitliche Kristallart erstarren. Von 33.3—39.4% Ca wird aber Ag_2Ca als ein primäres Element auftreten. Die Struktur dieser Legierungen bestätigt den eben gedeuteten Gang der Kristallisation. Von 25—33.3% Ca sind auf den Schliffflächen zuerst ausgeschiedene grofse Nadeln von Ag_3Ca, die von heifser Ferricyankaliumlösung schwach angegriffen werden und daher weifs erscheinen, voneinander durch eine tiefbraun geätzte, in unregelmäfsige Polygone geteilte Masse von Ag_2Ca getrennt. Legierungen mit 33.3—39.4% Ca enthalten primäre rundliche Kristalle von Ag_2Ca, umgeben von einem grobkörnigen Eutektikum.

Von dem eutektischen Punkte *H* steigt mit wachsendem Calciumgehalte die Kurve des Beginnes der Kristallisation *HK*, auf der wieder eine neue Kristallart auftritt, in die Höhe, erreicht das Maximum bei 50 Atomprozent Ca und 665° (interpoliert) und fällt wieder zu tieferen Temperaturen. Die Zusammensetzung der hier kristallisierenden Verbindung ist AgCa, wofür folgende Gründe sprechen:

1. Wird die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation bei 545°, nach der Extrapolation zu urteilen, bei 50.2 Atomprozent Ca gleich Null.

2. Treten die Haltepunkte der Umwandlung bei 532—555° auf den Abkühlungskurven der Schmelzen mit weniger als 50 Atomprozent Ca nicht mehr auf.

Es kristallisiert demnach auf der Kurve des Beginnes der

Kristallisation HK die Verbindung AgCa bis zu Temperaturen der eutektischen Kristallisation im Punkte H primär. Bei 545° erstarrt die restierende Schmelze eutektisch zu Ag_2Ca und AgCa-Kristallen. Fügt man zu der Verbindung AgCa Calcium hinzu, so sinkt die Temperatur des Beginnes der Kristallisation, indem jetzt Mischkristalle kristallisieren. Die Reihe dieser Mischkristalle reicht von 50—70.5 Atomprozent Ca und besitzt bei M einen Wendepunkt.

Die Kurve des Beginnes der Kristallisation dieser Mischkristallreihe ist zuerst konvex, dann konkav zur Konzentrationsachse und besitzt bei M einen Wendepunkt.

Denselben Verlauf weist auch die Kurve des Endes der Kristallisation auf; der obere Teil KM dieser Kurve ist durch die thermische Analyse ermittelt worden.

Für den unteren Teil der Kurve sind zwei Punkte ermittelt worden: der des Endes der Kristallisation der Schmelze mit 70 Atomprozent Ca und dann der Punkt P, bei dem die Zeitdauern der eutektischen Kristallisation bei 470° Null werden. Im Punkte M scheinen die Kurven des Beginnes und des Endes der Kristallisation sich zu berühren. Wir hätten also hier den von Ruer[1] erwähnten Fall, bei dem im Wendepunkte der beiden Kurven, des Beginnes und des Endes der Kristallisation, eine Berührung stattfindet.

Die Abkühlungskurven der Schmelzen mit 54—64 Atomprozent Ca weisen aufser dem Kristallisationsintervalle noch Haltepunkte auf, die mit wachsendem Calciumgehalte von 532° auf 555° steigen. Bei der Legierung mit 65 Atomprozent Ca fällt die Temperatur der Kristallisation mit der Umwandlungstemperatur praktisch zusammen, so dafs die Abkühlungskurve einen einzigen, aber abnorm grofsen Haltepunkt aufweist. Demnach könnte man der Ansicht sein, dafs der Punkt M einer Verbindung $AgCa_2$ entspricht und dafs bei der Abkühlung der Mischkristalle der Reihe KM von 50—66.6 Atomprozent Ca, beim Überschreiten der Kurve KM, eine Spaltung der Mischkristalle in die Verbindung AgCa und $AgCa_2$ eintritt. Diese Annahme wird durch die Struktur der Legierungen mit 65% Ca bestätigt. Dieser Regulus bestand nur aus einer Art von Polyedern.

Auf den Abkühlungskurven der Legierungen mit 70.5—100% Ca sind vor allen Dingen die eutektischen Haltezeiten bei 470° deutlich ausgeprägt, dagegen fehlen bei zwei Schmelzen mit 86 und 90 Atomprozent Ca die Knicke auf den Abkühlungskurven, welche

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **59** (1907), 4.

der primären Ausscheidung des Calciums entsprechen würden. Da aber die Schmelzwärme des Calciums so gering ist und die Kurve des Beginnes seiner Kristallisation BN ziemlich steil abfällt, so hat man genügend Grund anzunehmen, dafs die zu erwartenden Effekte, wegen ihrer Geringfügigkeit, der Beobachtung sich entzogen haben.

Die Zeitdauer der eutektischen Haltepunkte bei 470° hat bei der Konzentration 80.5 Atomprozent Ca ein Maximum. In diesem Punkte müssen sich also die beiden Kurven MN und BN schneiden. Das Eutektikum N besteht aus reinem oder fast reinem Calcium und dem gesättigten Mischkristalle P mit 70.5% Ca. Das Eutektikum N bei 470° hat die tiefste Temperatur der vier in diesem System vorkommenden Eutektika, deren Temperaturen ziemlich regelmäfsig mit wachsendem Calciumgehalte fallen.

Die Struktur der Legierungen stimmt mit den Angaben der thermischen Analyse überein: von 0—13.4% Ca bestanden die Legierungen aus hellen Kristalliten des zuerst kristallisierenden Silbers und dem sie umgebenden eigenartig aufgebauten Eutektikum. In diesem Eutektikum sind die langgestreckten Silberkristallite fluidal angeordnet. Auf der Fig. 2 (Tafel V), ist eine Stelle, in der die langgestreckten Silberkristallite und die Masse der Verbindung Ag_4Ca zu sehen sind.

Die Legierungen mit 15.2 und 15.7 Atomprozent Ca haben genau dieselbe Struktur wie das Eutektikum auf der Fig. 2. Infolgedessen ist hier der Unterschied zwischen primär und sekundär gebildeten Kristallen nicht zu machen.

Auf den Schliffen der Legierungen mit 16.9—24.5% erkennt man schon mit bloſsem Auge lange Kristalle der Verbindung Ag_3Ca; mit heifser Ferricyankaliumlösung geätzt, erscheint die primäre Kristallart in Form von Balken, um die sich ein Rand der dunkel geätzten Verbindung Ag_4Ca angelegt hat, der allmählich in die oben beschriebene eutektische Struktur übergeht. Eine Legierung mit 24.5% Ca wies bis auf einzelne dünne dunkle Streifen, eine vollkommen homogene Struktur auf. Von 24.5—33.3% Ca sind dieselben grofsen Kristalle von Ag_3Ca und Polygone von Ag_2Ca zu erkennen (Fig. 3). Die Menge der Ag_3Ca-Kristalle nimmt mit steigendem Calciumgehalte ab, während die von Ag_2Ca zunimmt, um in der Legierung mit 33.2% als einziger Bestandteil aufzutreten. Auf den Schliffflächen der Legierungen mit 35.9% und 39.3% Ca erscheint die Verbindung Ag_2Ca als rundliche primäre Kristallite neben

dem grobkörnigen, aus Ag_2Ca und AgCa-Kristallen bestehenden, Eutektikum.

Auf dem Photogramm Fig. 4 erkennt man die primär gebildeten Kristallite, umgeben von einem Hof, welcher frei ist von der Kristallart, aus der die primären Kristallite bestehen (Ag_2Ca). Diese Höfe sind offenbar durch Anlagerung der zum Eutektikum gehörenden Kristalle von Ag_2Ca zu der primär ausgeschiedenen Kristallart von Ag_2Ca entstanden. Die Struktur dieser Konzentrationen tritt sehr deutlich hervor, da die Verbindung AgCa an der Luft mit dunkelgelber bis brauner Färbung anläuft, während die Verbindung Ag_2Ca hell bleibt.

Als ein primäres Strukturelement ist AgCa auf den Schliffen der Legierungen mit 40.3—46.7 % Ca zu erkennen. Diese Verbindung kristallisiert in Form langer Nadeln, die den ganzen Regulus durchdringen und vom Eutektikum *H* umgeben sind (Fig. 5).

Den thermischen Befunden nach kristallisieren zwischen 50 und 56 % Ca Mischkristalle aus den Schmelzen, welche als Lösungen von überschüssigem Calcium aufgefafst werden können. Aufserdem finden sich auf den Abkühlungskurven dieser Legierungen Haltepunkte, welche auf der Kurve *K'M* liegen und deren Zeitdauern sehr unregelmäfsig sind. Die mikroskopische Untersuchung hat erwiesen, dafs die Legierungen zwischen 50 und 65 % Ca drei verschiedene Kristallarten enthalten. Es befinden sich in diesen Legierungen (Fig. 6) lange Nadeln, welche ihrer Gestalt und ihrer Veränderung an der Luft nach mit der Verbindung AgCa identisch sind. Diese Kristallite sind also als Mischkristalle der Reihe *KM* aufzufassen. Ihre Gegenwart in den betreffenden Legierungen erklärt sich dadurch, dafs diese Reste der Mischkristalle von dem Zerfall in die Verbindungen AgCa und $AgCa_2$ nicht betroffen worden sind. Hierfür spricht auch der Umstand, dafs sie an ihren Rändern häufig zerfressen erscheinen. Die beiden Zerfallsprodukte haben wir zwischen den beiden Kristallarten AgCa und $AgCa_2$ zu suchen, und zwar mufs das dunkler angelaufene Element, abgerundete Kristallite, der Verbindung $AgCa_2$ entsprechen, denn die Legierungen mit 64 und 65 Atomprozent Ca bestanden fast ausschliefslich aus diesen abgerundeten Kristallen. Demnach wäre das hellste von den drei Elementen, welches sich immer in geringer Menge, umschlossen von den Kristallen der Verbindung $AgCa_2$ vorfindet, als die Verbindung AgCa anzusprechen.

Der Umstand, dafs das hellste Strukturelement, die Verbindung

AgCa, sich nie an den langen Mischkristallnadeln findet, könnte darauf zurückgeführt werden, dafs diese erstere aufsaugen.

Die Legierungen mit 54—61 Atomprozent Ca enthalten fast gleiche Mengen der Mischkristallnadeln und immer nur verhältnismäfsig geringe Mengen des hellsten Strukturelementes, welches als die Verbindung AgCa anzusprechen ist. Diese abnorme Abhängigkeit der Mengen der Kristallarten von der Zusammensetzung der Legierungen ist zum Teil darauf zurückzuführen, dafs die Umwandlung nur eine teilweise ist, zum Teil aber auch darauf, dafs AgCa von dem Mischkristalle aufgenommen wird. Dadurch würde die Konzentration der Mischkristalle silberreicher werden, als sie nach der Entstehung der Mischkristalle aus der Schmelze war.

Abschreckungsversuche, um die Umwandlung an ihnen auf der Kurve $K'M$ zu überspringen, wurden nicht vorgenommen, weil diese Legierungen sich so ausserordentlich leicht oxydieren. Es fehlt demnach der strenge Beweis, dafs die beschriebenen Strukturveränderungen wirklich bei den Temperaturen der Linie $K'M$ eintreten.

Die Schliffe der Legierungen mit 70—80 % Ca zeigen ebenfalls primäre, braune Nadeln, deren Umrisse, wegen bald eintretender Oxydation, verschwanden und vom Eutektikum dann nicht zu unterscheiden waren. Das Eutektikum hatte eine grobkörnige Struktur und bestand aus dem gesättigten Mischkristalle P und dem grauschwarz oxydierten Calcium. Der innere Teil der Nadeln tritt sehr scharf hervor. Er erscheint bei einer schwachen Vergröfserung als eine selbständige Kristallart. Erst bei starker Vergröfserung konnte man die Schichtbildung an den Rändern dieser Teile der Mischkristalle an dem Übergang in die calciumreichen Teile der Kristallite erkennen.

Die Legierungen mit 86 und 96.8 % Ca enthielten schwarze primäre Kristallite des Calciums und ein helleres mit dem eben beschriebenen identisches Eutektikum.

Durch den Zusatz von Calcium wird die Härte des Silbers um einen geringen Betrag erhöht, zugleich verlieren die Legierungen die dem Silber eigene gute Duktilität und werden brüchig. Die Sprödigkeit nimmt stark mit wachsendem Calciumgehalte zu, dabei tritt bei den Legierungen mit mehr als 47 Atomprozent Ca eine gute Spaltbarkeit auf, die bis ungefähr 86 % Ca immer ausgepsrochener wird; von hier ab werden die Reguli weniger spröde.

Von 0—25 Atomprozent Ca konnte eine Wirkung des Wassers auf diese Legierungen nicht beobachtet werden, von 25—36 % nur

eine schwache. Die übrigen Legierungen zersetzen Wasser leicht unter Wasserstoffentwickelung. Dementsprechend sind die Reguli bis ca. 40 Atomprozent Ca an der Luft beständig, alle übrigen zerfallen ziemlich schnell zu einem grauen Pulver.

Zusammenfassung.

Es sind folgende Metallpaare untersucht worden: Mo—Ni, Mn—Tl, Mg—Ca, Tl—Ca, Pb—Ca, Ag—Ca.

Es ergab sich, dafs Molybdän und Nickel im flüssigen Zustande vollkommen mischbar sind, dagegen im festen nur von 0—33 Gewichtsprozent Mo. Aufserdem bilden diese Metalle eine Verbindung von der Formel MoNi.

Mangan und Thallium sind wie im flüssigen, so auch im kristallisierten Zustande nur in beschränktem Mafse mischbar. Im flüssigen Zustande bei ca. 1200° nur von 94.6—100 Gewichtsprozent Mn, im kristallisierten von etwa 98—100 % Mn.

Die Heftigkeit, mit der das Calcium mit den Metallen reagiert, steigt mit wachsendem Atomgewichte der Metalle. Alle bis jetzt untersuchten Legierungen des Calciums sind im flüssigen Zustande mit Ausnahme der Paare Cd—Ca und Al—Ca, welche Mischungslücken, das erste zwischen 12 und 65, das zweite von etwa 15—43 Gewichtsprozent Ca aufweisen, vollkommen mischbar. Ausgedehnte Reihen von Mischkristallen kommen bei den Calciumlegierungen nur selten vor; so bildet Calcium mit Thallium drei Reihen von Mischkristallen von 0—3 %, von 50—59 und von 91—100 Atomprozent Calcium. Mit Blei vermag es von 66.6—77.5 Atomprozent Ca

Tabelle 8.

	$Me_{10}Ca$		Me_4Ca		Me_3Ca		Me_2Ca		Me_3Ca_2	
	Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*
Cu	—	—	Cu_4Ca	935	—	—	—	—	—	—
Ag	—	—	Ag_4Ca	683	Ag_3Ca	725	Ag_2Ca	595	—	—
Mg	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Zn	$Zn_{10}Ca$	717	Zn_4Ca	680	—	—	—	—	Zn_3Ca_2	688
Cd	—	—	—	—	Cd_3Ca	615	—	—	—	—
Al	—	—	—	—	Al_3Ca	692	—	—	—	—
Tl	—	—	—	—	Tl_3Ca	625	—	—	—	—
Si	—	—	—	—	—	—	Si_2Ca	990	—	—
Sn	—	—	—	—	Sn_3Ca	624	—	—	—	—
Pb	—	—	—	—	Pb_3Ca	649	—	—	—	—

Mischkristalle zu bilden; sodann treten Mischkristalle im System Cu—Ca von 5.7—13.5 Gewichtsprozent und von 56—100 Gewichtsprozent Ca auf. Silber und Calcium sind im kristallisierten Zustande nur von 50—70.5 Atomprozent Ca mischbar.

Von Donsky ist beim System Cd—Ca eine Reihe von Mischkristallen von 87—100 Gewichtsprozent Ca angenommen.

Bei Zn—Ca, Cd—Ca, Tl—Ca, Cu—Ca und Ag—Ca treten Reaktionen im festen Zustande auf, die teils mit einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung verbunden sind, teils ohne Änderung derselben verlaufen. Der erste Fall tritt bei den Systemen Zn—Ca, Tl—Ca, Cu—Ca, Ag—Ca auf, wobei die Verbindungen $ZnCa_4$, $CuCa_4$? und $AgCa_2$ entstehen. Bei Tl—Ca ist der Vorgang nicht vollkommen aufgeklärt worden; höchstwahrscheinlich liegt bei 540° ein Zerfall des gesättigten Mischkristalles mit 91 Atomprozent Ca in andere Kristallarten vor. Polymorphe Umwandlungen sind in den Systemen Cd—Ca und Tl—Ca gefunden worden. Es existieren die Kristallarten Cd_3Ca, CdCa, ebenso wie die thalliumreichen Mischkristalle in β- und α-Formen.

Tabelle 8 enthält die von Calcium mit den untersuchten Metallen gebildeten Verbindungen und die Schmelzpunkte dieser Verbindungen. Den von mir gefundenen Verbindungen des Ca habe ich auch die den Arbeiten von Tamaru und Donsky entnommenen Verbindungen zugefügt. Neben den Verbindungen von der Formel Me_3Ca ist auf die Häufigkeit des Auftretens der Formel MeCa hinzuweisen. Verbindungen von der Zusammensetzung Me_3Ca treten mit Ausnahme von 4 Fällen in allen 10 untersuchten Systemen auf.

Tabelle 8 (Fortsetzung).

Me_4Ca_3		MeCa		Me_2Ca_3		$MeCa_2$		$MeCa_4$	
Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*	Formel	*FP*
—	—	—	—	—	—	—	—	$CuCa_4$	480
—	—	AgCa	665	—	—	$AgCa_2$	555	—	—
Mg_4Ca_3	715	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	ZnCa	431	—	—	—	—	$ZnCa_4$	385
—	—	CdCa	685	Cd_2Ca_3?	510	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Tl_4Ca_3	655	TlCa	970	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	PbCa	949	—	—	$PbCa_2$	1112	—	—

Dasselbe trifft auch für die Verbindungen der Formel MeCa zu. Bei dem System Sn—Ca ist die Existenz einer Verbindung, die der Formel CaSn entsprechen würde, zwar nicht nachgewiesen worden, da dieses Metallpaar von Donsky nur bis 39.5 Atomprozent Ca untersucht worden ist, aber aller Wahrscheinlichkeit nach ist auch hier eine Verbindung von der Formel MeCa zu erwarten. Diese Annahme wird durch den vollkommen analogen Verlauf der Kristallisation des bekannten Teiles des Diagrammes von Sn—Ca mit dem des Pb—Ca-Systems unterstützt. Von den 25 Verbindungen des Calciums entsprechen nur die 8 folgenden, nämlich ZnCa, CdCa, PbCa, $PbCa_2$, Cu_4Ca, Ag_4Ca, Ag_2Ca und AgCa den Sauerstoffverbindungen der betreffenden Metalle, die übrigen Formeln der Calcium-Metallverbindungen haben keine Analoga unter den Salzformeln der betreffenden Metalle. Das auffallend häufige Auftreten der Formel Me_3Ca, steht in keinem einzigen Falle in Beziehung zu den Salzvalenzen der beiden die Verbindung bildenden Metalle.

Zum Schlufs möchte ich Herrn Professor Dr. G. Tammann für seinen mir stets freundlich gewährten Rat und Beistand während meiner Arbeit auch an dieser Stelle den herzlichsten Dank aussprechen.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1911.

Empfindlichkeit der kolorimetrischen Bestimmung von Titan.

Von

Roger C. Wells.[1]

Die durch Hydroperoxyd in Titanlösungen hervorgerufene Färbung dient zur Bestimmung kleiner Mengen von Titan; sie kann auch zur Ermittelung kleiner Mengen von Fluor Verwendung finden, da dieses Element auf die Färbung eine Bleichwirkung ausübt. Zunächst könnte man zu der Vermutung kommen, dafs eine Konzentration vorhanden ist, bei der die Bestimmung ihre maximale Genauigkeit erreicht; aber es hat sich gezeigt, dafs im allgemeinen ein grofses Konzentrationsgebiet vorhanden ist, innerhalb dessen die Genauigkeit eines kolorimetrischen Vergleiches praktisch konstant bleibt.[2] Die hier beschriebenen Versuche bezweckten, die für eine kolorimetrische Bestimmung des Titans geeigneten Konzentrationen festzustellen.

Bei jedem kolorimetrischen Vergleich besteht eine Grenze des Unterschiedes der Färbungen, oder besser des Unterschiedes der Farbintensitäten, die das Auge auffinden kann. Wenn man zwei Lösungen von bekanntem Gehalt herstellt, von denen die eine gerade merklich stärker, die andere gerade merklich schwächer gefärbt ist, als eine gegebene unbekannte Lösung, so ist der Konzentrationsunterschied der beiden Grenzlösungen, geteilt durch 2 ein gewisser Bruchteil der mittleren gesamten vorhandenen Substanzmenge und dieser Bruchteil, ausgedrückt in Prozenten, gibt den maximalen Fehler des Vergleiches an oder den merkbaren Unterschied. Beim Vergleich zweier Lösungen durch eine Bestimmung kann offenbar die Ablesung auf irgendeinen Punkt zwischen den beiden Grenzen fallen; es ist deswegen wesentlich, das Mittel aus verschiedenen Messungen zu nehmen. Ein ebenso gutes Verfahren besteht darin, die beiden Grenzen zu bestimmen und das Mittel aus beiden als den richtigen Wert zu betrachten.

---

[1] Veröffentlicht mit Erlaubnis des Direktors des United States Geological Survey. Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] D. W. Horn und Sue A. Blake, *Am. Chem. Journ.* **36** (1906), 202.

Man suchte die „merkliche Differenz“ für verschiedene Titanlösungen zu bestimmen. Die Vergleiche wurden ausgeführt in dem von George Steiger vom U. S. Geological Survey vorgeschlagenen Kolorimeter.[1] Anstatt viele Lösungen herzustellen, führte man die Vergleiche aus durch Verschiebung des einen Gefäfses. Die Skalenabstände wurden den Konzentrationen proportional gesetzt. Die Säulen der beobachteten Flüssigkeiten waren ungefähr 10 cm lang. Ein Gefäfs wurde so gestellt, dafs es die Ablesung 10 ergab, das andere aber so, dafs es entweder stärker oder schwächer gefärbt erschien. Man liefs die Augen abwechselnd ausruhen und beobachtete die Gefäfse mehrere Male; wenn viele Beobachtungen zeigten, dafs ein Intensitätsunterschied vorhanden war, so stellte man die Lage fest. War kein Unterschied zu bemerken, so wurde eine neue Einstellung vorgenommen und in derselben Weise geprüft. Die Beurteilung der Farben ist merklich besser nach dem Ausruhen der Augen. Der Unterschied der beiden Endeinstellungen, von denen die eine eine stärkere, die andere eine schwächere Färbung zeigte als die Bezugslösung, geteilt durch 20, ergibt die „merkbare Differenz“ des Vergleiches. Man teilte durch 2, weil die merkbare Differenz zweimal bestimmt war, und durch 10, weil die Skalenablesungen bei einer Schicht von 10 cm erfolgten. Dieser pro-

Peroxydiertes Titansulfat.

Nr. des Versuches	Konz. mg TiO_2 in 100 ccm	Farbe	Ablesung im Gefäfs stärker als Vergleichslösung	Ablesung im Gefäfs schwächer als Vergleichslösung	Bemerkb. Unterschied
1	0.30	sehr schwach	8.7	11.8	15.0 %
2	0.63	schwach strohgelb	7.5	10.5	15.0
3	1.0	„	10.0	11.1	7.5
4	1.3	strohgelb	9.3	12.0	14.0
5	1.6	„	10.0	11.3	6.5
6	1.6	„	9.8	11.0	6.0
7	2.5	zitronengelb	9.2	10.7	7.5
8	4.0	„	9.3	10.5	6.0
9	5.0	gelb	9.2	10.8	8.0
10	8.4	„	9.3	10.5	6.0
11	10.0	„	8.8	10.3	7.5
12	11.2	„	9.7	10.8	5.5
13	15.0	„	9.7	10.8	5.5
14	20.0	orangerot	9.4	10.8	7.0
15	20 0	„	9.8	10.9	5.5

[1] *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 215.

zentische Fehler oder die Grenze der Wahrnehmbarkeit gilt dann für jede Titanbestimmung, einerlei wie grofs das Volumen der Lösung ist. Die Lösungen enthielten ungefähr 3% Schwefelsäure und 2% Superoxyd.

Lösungen von gröfserer Konzentration als die zuletzt in der Tabelle aufgeführte sind für kolorimetrische Titanbestimmungen nicht geeignet. Es scheint, dafs die Genauigkeit des Vergleiches praktisch konstant ist für Konzentrationen von 1.5—20 mg TiO_2 in 100 ccm, dafs sie aber merklich abfällt in schwächeren Lösungen. In diesem Falle kann ein brauchbarer Vergleich noch erhalten werden durch Anwendung gröfserer Flüssigkeitsschichten. Der Wert 6.5% bedeutet die Konzentrationsdifferenz zweier Lösungen mit einem gerade bemerkbaren Intensitätsunterschied in dem beschriebenen Kolorimeter. Obwohl dieser prozentische Fehler für verschiedene Beobachter etwas wechselt und selbst für denselben Beobachter zu verschiedenen Zeiten, ist im Mittel doch das Gebiet der brauchbaren Konzentrationen für die meisten Personen das gleiche. In jedem Falle zeigen die Versuche, dafs die Genauigkeit praktisch über ein weites Gebiet konstant ist.

Eine kolorimetrische Titanbestimmung kann mit viel gröfserer Genauigkeit ausgeführt werden als der oben angegebenen „merkbaren Differenz“ entspricht. Zunächst kann jeder konstante Fehler des Kolorimeters beseitigt werden durch das Prinzip des Vergleiches durch Substitution, d. h. durch Ersatz einer unbekannten durch eine bekannte Lösung in einem der Gefäfse, wobei man beide auf dieselbe Vergleichslösung in dem anderen Gefäfs bezieht. Dann kann man das Mittel der äufsersten Grenzen nehmen, oder von einer grofsen Zahl von Einstellungen für scheinbare Gleichheit. In einem Falle gab die Methode der äufsersten Grenzen 9.8 und 10.9, im Mittel also 10.35, und 10 Ablesungen gaben ein Mittel von 10.30, wobei die äufsersten Grenzen 9.9 und 11.4 waren. Die Bestimmung einer unbekannten Lösung durch Substitution und mit 10 Einstellungen bei jedem Vergleich gab die folgenden Resultate:

Angewandt	Gefunden	Fehler
10.13	10.26	+1.3
10.46	10.52	+0.7
10.73	10.45	−2.8
10.79	10.71	−0.8
11.17	11.01	−1.6

Es scheint demnach der Schlufs gerechtfertigt, dafs Titan kolorimetrisch mit Sicherheit bis auf etwa 2% bestimmt werden kann. Dies ist ein sehr glücklicher Umstand, denn es wird dadurch möglich, Titan schnell in Gemischen mit Niob, Tantal, Zirkon, Zinn oder anderen Elementen zu bestimmen, deren Abtrennung auf rein chemischem Wege langwierig, bisweilen auch unvollständig ist.

Ein Vergleich dieser Resultate mit den von Horn und Blake bei Chromat- und Kupferlösungen unter Anwendung von Nesslerröhren erhaltenen[1] bietet einiges Interesse. Einige ihrer Zahlen sind hier wiedergegeben, und zwar z. T. umgerechnet, um die „bemerkbare Differenz", wie oben, erkennen zu lassen.

Kaliumchromat.

Versuch	Konz. mg Cr in 50 ccm	Bemerkbarer Unterschied in mg	Bemerkbarer Unterschied in %
1	10.5	3.98	38.0
3	3.9	0.39	10.0
4	2.6	0.18	7.0
5	1.3	0.07	5.0
7	0.65	0.002	0.3
9	0.26	0.005	2.0
11	0.16	0.011	7.0
13	0.08	0.0007	0.9
15	0.017	0.008	47.0

Kupfersulfat.

Versuch	Konz. mg Cu in 50 ccm	Bemerkbarer Unterschied in mg	Bemerkbarer Unterschied in %
1	1930.0	154.0	8.0
3	130.0	12.4	10.0
5	69.5	5.4	8.0
7	57.2	5.8	10.0
9	45.8	4.6	10.0
11	37.1	3.9	11.0
13	30.9	3.1	10.0
15	19.3	1.2	6.3
17	9.7	1.7	18.0

Horn und Blake nehmen an, dafs Versuch 4 beim Chrom und Versuch 5 beim Kupfer in das Konzentrationsgebiet fallen, wo die

[1] l. c. S. 196 u. 200.

Genauigkeit konstant und am gröfsten ist. Die normale „bemerkbare Differenz“ ist demnach beim Chrom etwa 7 % und beim Kupfer 8 %. Dies scheint ungefähr ebenso grofs zu sein, wie beim Titan, wo der Wert 6.5 % beträgt.

Zusammenfassung.

Die Genauigkeit der kolorimetrischen Titanbestimmung ist praktisch konstant bei Konzentrationen von den stärksten bis zu 1.5 mg TiO_2 in 100 ccm. Die Konzentrationsänderung, die erforderlich ist, um einen merkbaren Unterschied zwischen zwei Lösungen hervorzurufen, beträgt bei günstigen Konzentrationen etwa 6.5 %, ein Wert, der von den von anderen Autoren gefundenen Zahlen für Chrom- und Kupferlösungen nicht erheblich abweicht. Unter Anwendung geeigneter Vorsichtsmafsregeln — Vergleich durch Substitution und Feststellung des Mittelwertes aus verschiedenen Einstellungen oder aus den zwei merklich verschiedenen Extremen — scheint die Genauigkeit des kolorimetrischen Vergleiches etwa 2 % zu sein.

Washington, Laboratory of the U. S. Geological Survey, 27. Januar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Februar 1911.

Die Trennung und Bestimmung von Barium neben Calcium und Magnesium durch Einwirkung von Acetylchlorid in Aceton auf die gemischten Chloride.

Von

F. A. Gooch und C. N. Boynton.[1]

In früheren Arbeiten aus diesem Laboratorium[2] ist gezeigt worden, dafs gewisse Chloride für die Zwecke der Analyse quantitativ gefällt werden können durch Behandlung ihrer wässerigen Lösungen mit Chlorwasserstoffgas und Äther.

In der vorliegenden Mitteilung wird ein Verfahren beschrieben zur Fällung von Bariumchlorid aus wässeriger Lösung und zur Trennung dieses Elementes von Calcium und Magnesium durch Benutzung von Acetylchlorid, welches das Wasser der Lösung nach der Gleichung $CH_3COCl + H_2O = CH_3COOH + HCl$ zersetzt, wobei die unerwünschte Heftigkeit der Reaktion gemäfsigt wird durch Zusatz von Aceton, das sich in allen Verhältnissen mit Acetylchlorid und Wasser mischt, selbst aber Bariumchlorid nicht merklich löst.

Wenn ein Gemisch von Aceton und Acetylchlorid, zweckmäfsig im Verhältnis 4 : 1, langsam zu einer sehr konzentrierten Lösung von Bariumchlorid in Wasser gegeben wird, so wird das Wasser sogleich zersetzt, es entwickelt sich Chlorwasserstoff und die Fällung beginnt sofort. Wenn die Temperatur niedrig gehalten wird, indem man während der Reaktion das Reaktionsgefäfs in kaltes strömendes Wasser hält, so kann nur eine Spur Barium in dem Rückstand nachgewiesen werden, den man durch Verdampfen der vom Niederschlag durch Filtration über Asbest getrennten Flüssigkeit erhält. Findet jedoch eine Temperaturerhöhung statt infolge der bei der Reaktion auftretenden Wärme, so läfst sich im Filtrat mit Schwefelsäure eine merkliche Menge Barium nachweisen. Unten sind die Ergebnisse von Versuchen verzeichnet, bei denen der Rückstand

[1] Aus dem Amer. Journ. Sci. (Sill.) ins Deutsche übertragen von I. Koppel-Berlin.

[2] Mar., *Amer. Journ. Sci.* [3] **43**, 521. — Havens, ebendas. [4] **2**, 416; **4**, 111; **6**, 45, 396.

erhalten wurde a) durch Behandlung einer Lösung von Bariumchlorid in 1 ccm Wasser mit 30 ccm Aceton-Acetylchlorid (4 : 1), Sammeln des Niederschlages auf Asbest in einem Filtertiegel, Auswaschen mit Aceton und Äther und Wägung nach dem Trocknen in Luft; dann b) durch 10 Minuten lange Behandlung auf dem Asbest mit 10—20 ccm Acetylchlorid, Waschen mit Aceton und Äther, Trocknen in Luft und Wägen; schliefslich c) 10 Minuten langes Digerieren mit 20—25 ccm eines Aceton-Acetylchloridgemisches (2 : 1), Waschen mit Aceton und Äther, Trocknen in Luft, und d) Erhitzen im Luftbad oder auf schwache Rotglut und Wägen.

Tabelle 1.

	Versuch 1		Versuch 2	
	Gewicht g	Verlust g	Gewicht g	Verlust g
Angew. $BaCl_2.2H_2O$	0.1012	—	0.1000	—
a) Rückstand nach Fällen, Waschen, Trocknen in Luft	0.1008	0.0004	0.0996	0.0004
b) Rückstand nach Behandlung mit Acetylchlorid, Waschen, Trocknen in Luft	0.1006	0.0002	0.0996	0.0000
c) Rückstand nach Behandlung mit Aceton - Acetylchloridgemisch, Waschen u. Trocknen in Luft .	0.0985	0.0021	0.0981	0.0015
d) Rückstand nach Erhitzen $BaCl_2$.	0.0846 [1]	—	0.0839 [2]	—
$BaCl_2.2H_2O$ entsprechend $BaCl_2$ gef.	0.0993	—	0.0985	—
Verlust des $BaCl_2.2H_2O$ infolge Löslichkeit und Entwässerung . . .	—	0.0027	—	0.0019
Verlust des $BaCl_2.2H_2O$ infolge Löslichkeit, berechnet aus d. angew. $BaCl_2.2H_2O$ u. dem gefund. $BaCl_2$	—	0.0019	—	0.0015
Verlust durch Entwässerung . . .	—	0.0008	—	0.0004

[1] Auf dunkle Rotglut erhitzt.
[2] $1^1/_2$ Stunde auf 135° erhitzt.

Aus diesen Resultaten geht hervor a) dafs bei der Einwirkung des Aceton-Acetylgemisches (4 : 1) auf die kalte konzentrierte wässerige Lösung von Bariumchlorid der Niederschlag aus wasserhaltigem Chlorid $BaCl_2.2H_2O$ besteht, indem nur das Wasser, das über die zur Bildung des wasserhaltigen Salzes erforderliche Menge vorhanden ist, sogleich angegriffen wird; b) dafs Acetylchlorid selbst nur eine geringe Entwässerung des Salzes ohne merkliche Auflösung

bewirkt; c) dafs längere Einwirkung des Aceton-Acetylgemisches (2 : 1) eine merkliche Entwässerung und beträchtlich erhöhte Auflösung des Salzes hervorruft. Durch weitere Versuche wurde gezeigt, dafs bei Anwendung des Aceton-Acetylchloridgemisches ohne Kühlung der wässerigen Lösung von Bariumchlorid, die Reaktionswärme die Entwässerung des wasserfreien Salzes begünstigt, und dafs dieses zu mehreren Milligrammen in 10 ccm der Fällungslösung gelöst werden kann. Beim Filtrieren des Gemisches und Behandeln des Filtrates mit Aceton, Acetylchlorid, oder einem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid wird das gelöste wasserfreie Salz aus der Lösung nicht gefällt, aber der Zusatz von einem Tropfen Wasser genügt, um sofortige Fällung in Form von wasserhaltigem Salz zu bewirken.

Bei dieser Gelegenheit ist es von Interesse festzustellen, dafs bei der Einwirkung von Wasser auf ein farbloses Gemisch von Aceton und Acetylchlorid die Flüssigkeit zuerst gelb und dann rötlich wird, wobei ein deutlicher Fruchtgeruch entsteht, indem Kondensation zwischen Aceton und Acetylchlorid eintritt. Die Siedepunkte der gesammelten Filtrate einer Reihe von Bariumchloridfällungen lagen, nachdem die Flüssigkeiten eine Woche gestanden hatten, zwischen 50.5 und 250°, und es verblieb bei dieser Temperatur ein harziger Rückstand.

Aus den beschriebenen Versuchen kann geschlossen werden, dafs die besten Bedingungen für die quantitative Fällung von Bariumchlorid durch das Aceton-Acetylgemisch sich ergeben durch Anwendung sehr geringer Mengen Wasser, Erhaltung niedriger Temperatur, eine reichliche Menge Aceton und nicht zu sehr verlängerte Digestion des Niederschlages in einem Überschufs des Fällungsmittels. Diese Bedingungen sind bei den quantitativen Versuchen eingehalten worden.

Bariumchlorid wurde hergestellt für diese Arbeit durch Ausfällung aus einer wässerigen Lösung des vermutlich reinen Salzes durch starke Salzsäure, zweimaliges Umkristallisieren und Trocknen an der Luft.

Beim schwachen Erhitzen verlor das Salz Wasser, entsprechend der idealen Zusammensetzung des wasserhaltigen Chlorids $BaCl_2.2H_2O$. Bei jeder Probe wurde ein Teil dieses Salzes in einem kleinen Becher gewogen und in 1 ccm Wasser gelöst. Der Becher wurde gekühlt durch Eintauchen in ein Wasserbad, das man zweckmäfsig durch fliefsendes Wasser auf einer Temperatur von 15° hielt. Zur kalten Lösung, die man andauernd schüttelte, liefs man das Aceton-

Acetylchloridgemisch aus einem Tropftrichter mit einer Geschwindigkeit von etwa fünf Tropfen in der Sekunde zufliefsen. Andere Daten des Versuches mit Bariumchlorid sind in Tabelle 1 gegeben. Der Niederschlag wurde auf Asbest im Filtertiegel abfiltriert, getrocknet oder geglüht und als wasserfreies Bariumchlorid ($BaCl_2$) gewogen.

Tabelle 2.

Bestimmung von Barium.

	$BaCl_2$ angew. als $BaCl_2.2H_2O$ g	$BaCl_2$ gef. g	Fehler g	Zur Auflösung von $BaCl_2.2H_2O$ benutzte Wassermenge	Menge des Gemisches und Zusammensetzung nach Volumen z. Fällung	zum Waschen
1	0.0859	0.0859	−0.0000 [1]	1 ccm	5 ccm 2:1	10 ccm 2:1
2	0.0861	0.0854	−0.0007 [1]	1 „	5 „ 2:1	10 „ 2:1
3	0.0861	0.0858	−0.0003 [1]	1 „	5 „ 2:1	10 „ 2:1
4	0.0862	0.0854	−0.0008 [2]	1 „	6 „ 2:1	10 „ 2:1
5	0.0857	0.0854	−0.0003 [2]	1 „	6 „ 2:1	10 „ 2:1
6	0.0858	0.0860	+0.0002 [2]	1 „	6 „ 2:1	30 „ 4:1
7	0.0860	0.0859	−0.0001 [2]	1 „	6 „ 2:1	30 „ 4:1
8	0.0853	0.0850	−0.0003 [2]	1 „	6 „ 2:1	Aceton
9	0.0854	0.0848	−0.0006 [2]	1 „	6 „ 2:1	„
10	0.0852	0.0851	−0.0001 [2]	1 „	6 „ 2:1	„
11	0.0857	0.0856	−0.0001 [1]	1 „	6 „ 2:1	„
12	0.0852	0.0845	−0.0007 [1]	1 „	6 „ 2:1	„
13	0.0855	0.0852	−0.0003 [1]	1 „	6 „ 2:1	„
14	0.0862	0.0862	−0.0000 [1]	1 „	30 „ 4:1	„
15	0.0868	0.0868	−0.0000 [1]	1 „	30 „ 4:1	„

[1] Auf dunkle Rotglut erhitzt.

[2] $1^1/_2$ Stunde bei 135° getrocknet.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dafs unter den untersuchten Bedingungen es am besten ist, 0.1 g des wasserhaltigen Salzes in 1 ccm Wasser zu lösen, mit 30 ccm eines Gemisches von Aceton und Acetylchlorid (4 : 1) zu behandeln, mit Aceton zu waschen und im Luftbad bei 135° zu trocknen oder bei niederer Rotglut zu glühen.

Die Anwendung dieser Bedingungen auf die Trennung des Bariums von mäfsigen Mengen Calcium und Magnesium scheint leicht ausführbar zu sein. Wird Aceton zur konzentrierten Lösung von Calciumchlorid oder Magnesiumchlorid in Wasser gegeben, so bilden sich zwei flüssige Schichten, von denen die obere Aceton, die untere Wasser ist; aber durch Zusatz von wenigen Tropfen

Acetylchlorid werden die Flüssigkeiten vollständig mischbar, während weiterer Zusatz keine Fällung verursacht. Wenn das Aceton-Acetylchloridgemisch (4 : 1) mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen in der Sekunde zu einer Lösung, die nicht mehr als 0.5 g des Calcium- und Magnesiumsalzes enthält, zugesetzt wird, so fällt Bariumchlorid aus, während die Chloride von Calcium und Magnesium in Lösung bleiben. Wenn aber die löslichen Chloride in einem Verhältnis von 1.0 g auf 0.1 g des Bariumchlorids vorhanden sind, so darf die Geschwindigkeit des Zusatzes der Fällungsflüssigkeit nicht gröfser sein als zwei Tropfen in der Sekunde bei Beginn, um Einschlufs des löslichen Salzes in das unlösliche Bariumsalz zu verhindern. Selbst in diesem Falle darf das Gemisch mit einer Geschwindigkeit von fünf Tropfen in der Sekunde zugegeben werden, nachdem der gröfsere Teil des Bariums niedergeschlagen ist. Die Tabellen 3 und 4 enthalten die Versuchsdaten über die Trennung des Bariums von Calcium und Magnesium. Die Ergebnisse, die man bei der Trennung von 0.1 g Bariumsalz von 0.5 g Calcium- und Magnesiumsalz erhielt, sind ausgezeichnet.

Die Trennung des Bariums von Strontium scheint nicht so

Tabelle 3.

Trennung von Barium und Calcium.

	$BaCl_2$, angew. als $BaCl_2.2H_2O$ g	$CaCl_2.2H_2O$ angew. g	$BaCl_2$ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser ccm	Menge des verwendeten Gemisches ccm
1	0.0859	0.1000	0.0859	0.0000 [1]	1	30
2	0.0867	0.1040	0.0867	0.0000 [1]	1	30
3	0.0868	0.1022	0.0868	0.0000 [1]	1	30
4	0.0865	0.1020	0.0865	0.0000 [1]	1	30
5	0.0868	0.1017	0.0869	+0.0001 [1]	1	30
6	0.0864	0.1016	0.0861	−0.0003 [1]	1	30
7	0.0866	0.3025	0.0867	+0.0001 [1]	1½	30
8	0.0859	0.5025	0.0859	0.0000 [1]	2	30
9	0.0860	1.0020	0.0878	+0.0018 [1]	3	30
10	0.0859	1.0020	0.0855	−0.0004 [2]	2	30
11	0.0864	1.0035	0.0867	+0.0003 [2]	2	30

[1] Das Fällungsmittel wurde zuerst mit einer Geschwindigkeit von 5 Tropfen in der Sekunde zugefügt.

[2] Das Fällungsmittel wurde beim Beginn mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen in der Sekunde zugefügt und später mit 5 Tropfen in der Sekunde.

Tabelle 4.

Trennung des Bariums von Magnesium.

	$BaCl_2$, angew. als $BaCl_2.2H_2O$ g	$MgCl_2.6H_2O$ angew. g	$BaCl_2$ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser ccm	Benutzte Menge des Fällungsgemisches (4:1) ccm
1	0.0858	0.1000	0.0857	−0.0001 [1]	1	30
2	0.0869	0.1025	0.0870	+0.0001 [1]	1	30
3	0.0858	0.1025	0.0858	0.0000 [1]	1	30
4	0 0862	0.1010	0.0863	+0.0001 [1]	1	30
5	0.0858	0.1006	0 0860	+0.0002 [1]	1	30
6	0.0860	0.1020	0.0859	−0.0001 [1]	1	30
7	0.0860	0.1010	0.0862	+0.0002 [1]	1	30
8	0.0865	0.3010	0.0867	+0.0002 [1]	$1^1/_2$	30
9	0.0864	0.5000	0.0867	+0.0003 [1]	2	30
10	0.0868	1.0015	0.0878	+0.0010 [1]	3	30
11	0.0853	1.0010	0.0854	+0.0001 [2]	3	30

[1] u. [2] Siehe Anmerkungen wie bei Tabelle 3.

einfach zu sein. Wenn das Gemisch von Aceton und Acetylchlorid im Verhältnis 4:1 zur konzentrierten wässerigen Lösung von 0.1 g Strontiumchlorid hinzugefügt wird, so findet eine teilweise Fällung statt. Beim Abfiltrieren des so erzeugten Niederschlages, Auswaschen mit Aceton und Äther und Trocknen in Luft betrug der Wasserverlust 19.93 % und 20.00 % seines Gewichtes beim Erhitzen auf 135°. Offenbar bestand das Salz im wesentlichen aus $SrCl_2.2H_2O$, das theoretisch 18.51 % Wasser enthalten sollte. Dieser Niederschlag von $SrCl_2.2H_2O$ geht bei Behandlung mit einem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid, das eine gröfsere Menge des letzteren enthielt, in Lösung und wird wieder zum Teil gefällt bei Vermehrung der Acetonmenge, und zwar im wesentlichen als $SrCl_2.2H_2O$. Wenn ein acetylchloridreicheres Gemisch, nämlich das Gemisch im Verhältnis 2:1 zur konzentrierten wässerigen Lösung von Strontiumchlorid hinzugefügt wird, so löst sich der zuerst gebildete Niederschlag langsam wieder in einem hinreichenden Überschufs des Gemisches und kann wieder z. T. gefällt werden durch Zusatz von mehr Aceton. Dieser zweite Niederschlag von $SrCl_2.2H_2O$ ist jedoch nicht vollständig löslich, wenn man die Menge des Acetylchlorids wieder vergröfsert, aber er löst sich bei Zusatz eines Aceton-Acetylchloridgemisches, dem vorher wenige Tropfen Wasser

zugesetzt sind, und das demnach Salzsäure enthält. Es scheint demnach, dafs die Löslichkeit des Strontiumchlorids in hohem Mafse von der Konzentration des Chlorwasserstoffs in der Lösung abhängig ist.

Beim Versuch der Trennung des Bariums von Strontium wurde das Aceton-Acetylchloridgemisch im Verhältnis 2 : 1 wegen seiner gröfseren Lösungsfähigkeit für Strontiumchlorid zur konzentrierten Lösung der Chloride von Barium und Strontium hinzugesetzt, obwohl dieses Gemisch, wie vorher gezeigt wurde, etwas weniger günstig für die vollständige Fällung von Bariumchlorid ist als das Gemisch 4 : 1 mit dem gröfseren Acetongehalt; der Zusatz erfolgte mit keiner gröfseren Geschwindigkeit als zwei Tropfen in der Sekunde oder 30 ccm in 10 Minuten. Der über Asbest abfiltrierte und mit Aceton gewaschene Niederschlag wurde bei 135° getrocknet. Die Daten dieser Versuche sind in der Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Trennung des Bariums von Strontium.

	$BaCl_2$ angew. als $BaCl_2.2H_2O$ g	$SrCl_2$ angew. g	$BaCl_2$ gef. g	Fehler g	Zur Auflösg. benutztes Wasser g	Menge der verwendeten Fällungsmischung (2 : 1), ccm
1	0.0867	0.0385	0.0923	+0.0056	1	30
2	0.0866	0.0304	0 0857	−0.0009	1	30
3	0.0860	0.0320	0.0861	+0.0001	1	30
4	0.0856	0.0315	0.0840	−0.0016	1	30
5	0.0856	0.0307	0.0848	−0.0008	1	30
6	0.0859	0.0304	0 0839	−0.0020	1	30
7	0.0862	0.0307	0.0859	−0.0003	1	30
8	0.0857	0.0315	0.1160	+0.0303	0.5	30
9	0.0857	0.0317	0.1058	+0.0201	0.5	30
10	0.0853	0.0315	0.1083	+0.0230	0.5	30
11	0.0869	0.0305	0.1043	+0.0174	0.5	30
12	0.0863	0.0307	0.0906	+0.0043	0.5	30
13	0.0859	0.0308	0.0849	−0.0010	0.5	30
14	0.0869	0.0108	0.0870	+0.0001	1	30
15	0.0865	0.0110	0.0858	−0.0007	1	30
16	0.0853	0.0115	0.0853	±0.0000	1	30
17	0.0861	0.0109	0.0870	+0.0009	1	30

Die Trennung des Bariums von Strontium nach dem beschriebenen Verfahren ist offenbar nur angenähert. Da sich etwas Barium-

chlorid in dem Gemisch von Aceton und Acetylchlorid im Verhältnis 2 : 1 löst, während die Löslichkeit des Strontiumchlorids von der Menge des ursprünglich vorhandenen Wassers, d. h. von der entwickelten Chlorwasserstoffmenge abhängt.

Es scheint demnach, dafs das Verfahren, welches auf der Einwirkung des Gemisches von Aceton und Acetylchlorid (im Verhältnis 4 : 1) auf die konzentrierte Lösung der Chloride beruht, eine leichte und genaue Trennung und Bestimmung des Bariums in Gegenwart von Calcium und Magnesium gestattet. Für die Trennung des Bariums von Strontium ist dies Verfahren aber nicht zu empfehlen.

New Haven, U. S. A., The Kent Chemical Laboratory of Yale University.

Bei der Redaktion eingegangen am 10. Februar 1911.

Studien über das Tellur. I.

Die Einwirkung von Sulfuryl- und Thionylchlorid auf Tellur.

Von

Béla von Horváth.

Das zu meinen Versuchen benutzte metallische Tellur stellte ich aus jener Tellursäure dar, die ich aus dem, von dem königlich-ungarischen Zentralhüttenamte in Selmeczbánya bezogenen Rohtellur sorgfältig bereitete. Bei den chemischen Untersuchungen des Tellurs sind nämlich, wie dies bereits Staudenmaier und Gutbier nach langen Versuchen nachwiesen, die aus den chemischen Fabriken bezogenen und überwiegend aus Selmeczbánya entstammenden Präparate nicht unmittelbar brauchbar, da sie sehr selten frei von Verunreinigungen sind, so dafs sie noch einer langen Reinigung unterzogen werden müssen.

Das als 70%ig bezeichnete Rohtellur unterzog ich jenem Reinigungsverfahren, welches von Staudenmaer, beziehungsweise von Gutbier bereits beschrieben wurde. Im wesentlichen ist dieses Verfahren das folgende: Das Rohtellur wird in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst, und nach Zusatz von konzentrierter Salzsäure am Wasserbade eingedampft. Dem Rückstand wurde heifse verdünnte Salzsäure zugesetzt, dann filtriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und bei Siedehitze mit Schwefeldioxyd gesättigt. Nach 24stündigem Stehen an einem warmen Orte wurde das ausgeschiedene Tellur abfiltriert, das Tellur mit schwefeldioxydhaltigem Wasser und schliefslich mit reinem Wasser ausgewaschen. Das derart gewonnene Tellur wurde in warmer verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Chromsäure oxydiert. Durch Abdampfung dieser Lösung am Wasserbade schied sich die Tellursäure in Kristallen ab, die, nach Entfernung der Mutterlauge, mit konzentrierter Salpetersäure gewaschen wurden. Die Kristalle löste ich in heifsem Wasser, und um die allenfalls noch vorhandene Chromsäure zu reduzieren, habe ich die Tellursäure nach Zusatz von einigen Tropfen Alkohol mit konzentrierter Salpetersäure niedergeschlagen. Letzteres Verfahren wurde 5—6mal wiederholt und die Kristalle schliefslich am Wasser-

bade getrocknet. Die solcherart gewonnenen Kristalle wurden noch 5—6mal in wenig heifsem Wasser umkristallisiert und die Kristalle in 100°igem Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Aus dem als 70%ig bezeichneten 100 g Rohtellur gewann ich mittels dieses Verfahrens 94 g Tellursäure.

Von der Reinheit der so gewonnenen Tellursäure H_6TeO_6 überzeugte ich mich mittels einiger Analysen, deren Resultate in folgender Tabelle 1 zusammengestellt sind:

Tabelle 1.

Nr. des Versuchs	Abgewogene Tellursäure in g	Gefundenes Te in g	Berechnetes Te in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.5831	0.3245	0.3239	+0.0006	+0.18
2	0.9832	0.5456	0.5461	−0.0005	−0.09
3	0.4994	0.2784	0.2774	+0.0010	+0.36

Die Analysen wurden auf die Weise durchgeführt, dafs ich die Tellursäure in Wasser löste, mit Salzsäure schwach ansäuerte, bis zum Sieden erhitzte, und die siedende Lösung mit Schwefeldioxyd sättigte. Hierauf liefs ich die Lösung etwa 24 Stunden lang an einem warmen Orte stehen und filtrierte das ausgeschiedene Tellur durch einen abgewogenen Filter. Der Niederschlag wurde mit schwefeldioxydhaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser vollständig ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (etwa innerhalb 2 Stunden). Das Austrocknen mufs mit grofser Sorgfalt und rasch durchgeführt werden, da das fein verteilte Tellur sonst oxydiert und man mehr Tellur findet. Um mich von der quantitativen Ausscheidung des Tellurs zu überzeugen, sättigte ich die abfiltrierte und erhitzte Flüssigkeit mit Schwefeldioxyd, und gab das eventuell ausgeschiedene Tellur zu der auf dem früheren Filter befindlichen Substanz.

Darstellung des Tellurs.

Reine Tellursäure wurde in einem Platintiegel über einer starken Bunsenflamme längere Zeit erhitzt. Die so erhaltene und überwiegend aus Tellurdioxyd bestehende Substanz wurde dann in einem Glasrohre bei Rotglut im Wasserstoffstrom reduziert. Die gewonnene Schmelze wurde fein zerrieben und abermals im Wasser-

stoffstrom reduziert. Dieses Verfahren wurde noch zweimal, also insgesamt viermal wiederholt. Von der Reinheit des solcherart gewonnenen Tellurs überzeugte ich mich durch einige Analysen, deren Resultate in Tabelle 2 zusammengefafst sind:

Tabelle 2.

Nr. des Versuchs	Abgewogenes Te in g	Gefundenes Te in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.4931	0.4937	+0.0006	+0 12
2	0.6454	0.6469	+0.0015	+0.23

Die Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Tellur.

Sulfurylchlorid wirkt auf das Tellur schon bei gewöhnlicher Temperatur unter starker Wärmeentwickelung. Wenn man die Reaktion bei Rotglut vor sich gehen läfst, so war a priori zu erwarten, dafs auf das Tellur das aus Schwefeldioxyd und Chlor bestehende Zersetzungsprodukt des bereits bei 400° sich zersetzenden Sulfurylchlorids einwirken wird, in ähnlicher Weise, wie bei der bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehenden Reaktion, wo die sich entwickelnde Wärme hinreicht, um einen Teil des Sulfurylchlorids zu zersetzen, so dafs auch in diesem Falle die Zersetzungsprodukte auf das Tellur wirken.

Da das eine Zersetzungsprodukt, das Schwefeldioxyd auf das Tellur keine Wirkung ausübt, wird es lediglich das durch Zersetzung des Sulfurylchlorids entstehende Chlor sein, das auf das Tellur wirkt. Da das Chlor das Tellur bei Abwesenheit von Feuchtigkeit, Sauerstoff beziehungsweise Luft zu Tellurdichlorid, beziehungsweise Tellurtetrachlorid umwandelt, mufste dafür gesorgt werden, dafs die Reaktion in einer trockenen, indifferenten Atmosphäre vor sich gehe. Denn bei Anwesenheit von Feuchtigkeit nach folgender Gleichung

$$2\,TeCl_2 + 3\,H_2O = Te + H_2TeO_3 + 4\,HCl$$
$$TeCl_4 + H_2O = TeOCl_2 + 2\,HCl$$

und bei Anwesenheit von Sauerstoff, beziehungsweise Luft nach folgender Gleichung

$$2\,TeCl_2 + O_2 = TeCl_4 + TeO_2$$
$$2\,TeCl_4 + O_2 = 2\,TeOCl_2 + 2\,Cl_2$$

entstehen verschiedene Produkte. Jedoch auch das Tellur selbst oxydiert sich in Sauerstoff beziehungsweise an der Luft zu Telluroxyd.

Die Einwirkung des Sulfurylchlorids auf Tellur studierte ich in folgender Weise: Das Tellur befand sich in einem Porzellanschiffchen, welches in das Glasrohr des bei der Elementaranalyse verwendeten elektrischen Glühofens geschoben war. Durch dieses Rohr liefs ich mit Sulfurylchloriddampf gesättigtes Kohlendioxyd strömen, und zwar derart, dafs das Kohlendioxyd in Blasen durch das Sulfurylchlorid strich. Nachdem ich die Luft aus dem den Sulfurylchlorid enthaltenden Kolben, sowie aus dem Rohre durch Durchströmenlassen des Kohlendioxyds in etwa einer halben Stunde entfernt habe, schob ich das Porzellanschiffchen mit dem Tellur in das Glasrohr und begann dasselbe langsam zu erhitzen. Gleich anfangs überzog sich das zinnweifse und metallglänzende Tellur mit einer schwarzen Kruste. Mit Steigerung der Temperatur bildete sich allmählich ein weifses Sublimat, welches ich dann mit Hilfe des Heizkörpers an das Ende des Rohres schob und dort sammelte.

Die Analyse dieses Sublimats, welches ich zwecks Bestimmung des Tellurs in verdünnter Salzsäure auflöste, ergab die in Tabelle 3 enthaltenen Resultate:

Tabelle 3.

Nr. des Versuchs	Abgewogene Substanz in g	Gefundenes Te in g	Auf $TeCl_4$ gerechnetes Te in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.2570	0.1225	0.1217	+0.0008	+0.65
2	0.3263	0.1556	0.1545	+0.0011	+0.71
3	0.1527	0.0718	0.0723	−0.0005	−0.69

Den in der folgenden Tabelle 4 enthaltenen Chlorgehalt bestimmte ich auf die Weise, dafs ich die abgewogene Substanz in verdünnter Salpetersäure löste, dann Silbernitrat zusetzte und den Niederschlag abwog.

Tabelle 4.

Nr. des Vers.	Abgewog. Substanz in g	Gefund. AgCl in g	Gefund. Cl in g	Auf $TeCl_4$ gerechn. Cl in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.2040	0.4380	0.1084	0.1074	+0.0010	+0.93
2	0.5471	1.1611	0.2873	0.2881	−0.0008	−0.28
3	0.4985	1.0637	0.2632	0.2625	+0.0007	+0.27

Sulfurylchlorid wirkt also auf das Tellur bei Erhitzung in indifferenter, trockener Atmosphäre im Sinne der Reaktionsgleichung:

$$Te + 2SO_2Cl_2 = TeCl_4 + 2SO_2$$

bei Entstehung von Tellurtetrachlorid.

Diese Reaktion geht jedoch in zwei Phasen vor sich:

$$\text{I.} \quad Te + SO_2Cl_2 = TeCl_2 + SO_2,$$
$$\text{II.} \quad TeCl_2 + SO_2Cl_2 = TeCl_4 + SO_2.$$

Obzwar ich keine Messungsdaten als Beleg für diese beiden Phasen besitze, so folgt die Richtigkeit meiner Annahme schon daraus, dafs das zinnweifse und metallglänzende Tellur im Sulfurylchloriddampfe sich bald mit einer schwarzen Kruste überzieht, und ist das Tellurdichlorid gerade kohlschwarz. Es ist ferner eine schon öfters beschriebene und nachgewiesene experimentelle Tatsache, dafs sich auf Einwirkung von Chlor — wenn Tellur in Überschufs zugegen ist — Tellurdichlorid, wenn aber Chlor im Überschufs vorhanden ist, Tellurtetrachlorid bildet. Zuerst entsteht also jedesmal Tellurdichlorid, und erst dann Tellurtetrachlorid.

Die Einwirkung von Thionylchlorid auf Tellur.

Thionylchlorid wirkt auf das Tellur bei gewöhnlicher Temperatur bereits langsamer ein, als Sulfurylchlorid. Wenn man die Reaktion bei Rotglut vor sich gehen läfst, so wirken von den Zersetzungsprodukten des Thionylchlorids bei Rotglut im Sinne des oben Angeführten ebenfalls Chlor, sowie das im Sinne der Gleichung:

$$4SOCl_2 = S_2Cl_2 + 2SO_2 + 3Cl_2$$

entstehende Schwefelchlorid. Schwefelchlorid wirkt auf Tellur nach den Untersuchungen Lenhers nach folgender Gleichung:

$$Te + 2S_2Cl_2 = TeCl_4 + 4S.$$

Meine experimentelle Einrichtung, sowie die Durchführung der Untersuchung war dieselbe, wie beim Sulfurylchlorid, im Endergebnisse erhielt ich ebenfalls ein weifses Sublimat.

Vor der chemischen Analyse des Sublimats wusch ich dasselbe — um den Schwefel und das Schwefelchlorid zu entfernen — mit Schwefelkohlenstoff mehrmals aus und entfernte den Schwefel-

kohlenstoff durch Eindampfen. Dieses Verfahren wurde jedoch stets in einem trockenen Kohlendioxydstrom durchgeführt.

Die Analyse des erhaltenen Sublimats ergab nach den Tabellen 5 und 6 folgende Resultate:

Tabelle 5.

Nr. des Versuchs	Abgewogene Substanz in g	Gefundenes Te in g	Auf $TeCl_4$ gerechnetes Te in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.5162	0.2458	0.2444	+0.0014	+0.57
2	0.4815	0.2283	0.2279	+0.0004	+0 18
3	0.5971	0.2834	0.2827	+0.0007	+0.25

Tabelle 6.

Nr. des Vers.	Abgewog. Substanz in g	Gefund. AgCl in g	Gefund. Cl in g	Auf $TeCl_4$ gerechn. Cl in g	Differenz in g	Differenz in %
1	0.3415	0.7284	0.1802	0.1798	+0.0004	+0.22
2	0.5103	1.0839	0.2682	0.2687	−0.0005	−0.19
3	0.4732	1.0108	0.2501	0.2492	+0.0009	+0.36

Thionylchlorid wirkt also auf das Tellur bei Erhitzung in indifferenter, trockener Atmosphäre im Sinne der Gleichung:

$$Te + 2SOCl_2 = TeCl_4 + S + SO_2$$

unter Entstehung von Tellurtetrachlorid.

Diese Reaktion verläuft aber in vier Phasen:

$$\text{I.} \quad 2Te + 4SOCl_2 = 2TeCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2 + Cl_2,$$
$$\text{II.} \quad Te + S_2Cl_2 = TeCl_2 + 2S,$$
$$\text{III.} \quad TeCl_2 + Cl_2 = TeCl_4,$$
$$\text{IV.} \quad TeCl_2 + S_2Cl_2 = TeCl_4 + 2S.$$

Zu demselben Resultate gelangten, aber auf anderem Wege und mit anderen experimentellen Einrichtungen, Lenher und Hill, deren diesbezügliche Publikation kurz nach Beendigung des experimentellen Teiles meiner Arbeit erschien. Die Richtigkeit meiner Angaben bestätigen also die Untersuchungen der beiden Forscher.

Budapest, Chemisches Laboratorium der kgl. ungar. geolog. Reichsanstalt.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. März 1911.

Über
Halogenoauriate des Äthylen- und Propylendiammoniums.

Von

A. Gutbier und C. J. Obermaier.[1]

Gelegentlich anderer Versuche ergab sich die Notwendigkeit, Zusammensetzung und Eigenschaften der unseres Wissens bisher noch nicht beschriebenen Chloro- und Bromoauriate des Äthylen- und Propylendiammoniums kennen zu lernen.

Zur Darstellung dieser Anlagerungsverbindungen wird ein abgemessenes Volumen der Aurihalogenidlösung von bestimmtem Gehalte mit der entsprechenden Menge des gelösten Ammoniumhalogenids[2] versetzt und der sich bei gewöhnlicher Temperatur ausscheidende Niederschlag aus der entsprechenden Halogenwasserstoffsäure umkristallisiert.

Herr Professor Dr. H. Lenk hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle unser verbindlichster Dank abgestattet sei, die Güte, die wohlausgebildeten Kristalle, die wir erhielten, mikroskopisch zu untersuchen. Wir verdanken ihm die weiter unten angeführten kristallographischen Daten.

Die Verbindungen sind an der Luft beliebig lange Zeit haltbar. Sie kristallisieren aus verdünnter Halogenwasserstoffsäure mit Kristallwasser, verlieren dieses aber schon vollständig bei 105°, ohne chemisch verändert zu werden. Sie lösen sich relativ leicht in Halogenwasserstoff, lassen sich jedoch daraus bequem umkristallisieren. In absolutem Alkohol sind sie schwer löslich; enthält der Alkohol aber verdünnte Halogenwasserstoffsäure, so nimmt er die Auriate in so genügender Menge auf, dafs man auch ihn zum Umkristallisieren verwenden kann.

---

[1] Bereits abgedruckt in den Sitzungsberichten der physikalisch-medizinischen Sozietät zu Erlangen **42** (1910), 1.

[2] Wir bereiteten diese aus den von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogenen Basen kurz vor den Versuchen.

Zur Analyse wurden die aus verdünnter Halogenwasserstoffsäure gereinigten Produkte in einem mit dem neuen Veraschungsdeckel von W. C. Heraeus[1] bedeckten Platintiegel zunächst bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und dann in bekannter Weise in metallisches Gold übergeführt. Es möge kurz erwähnt werden, dafs der Heraeussche Veraschungsdeckel sich auch bei der Zersetzung dieser Substanzen wieder vortrefflich bewährt hat.

A. Chlorosalze.

Das benutzte Wasserstoffaurichlorid war von C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen.

a) Äthylendiammoniumverbindung, $[C_2H_4.N_2H_6]\,2\,AuCl_4.2\,H_2O$.

Stellt gelbe, dicktafelige Kristalle von monoklinem Habitus $\infty P\infty \cdot \infty P \cdot \infty P\infty \cdot 0P \cdot P\infty$ dar. c = dunkelgelb, a = hellgelb. Auslöschungstiefe auf $\infty P\infty$ 20°.

0.1118 g Subst.: 0.0050 g H_2O, 0.0563 g Au. — 0.1066 g Subst.: 0.0052 g H_2O, 0.0543 g Au. — 0.1416 g Subst.: 0.0060 g H_2O, 0.0714 g Au. — 0.2232 g Subst.: 0.1128 g Au. — 0.1731 g Subst.: 0.0877 g Au. — 0.1078 g Subst.: 0.0546 g Au.

$C_2H_{14}N_2Au_2Cl_8O_2$.	Ber.: H_2O 4.64.	Ber.: Au 50.81.
	Gef.: H_2O 4.47, 4.87, 4.23.	Gef.: Au 50.36, 50.93, 50.42, 50.54, 50.66, 50.65.

b) Propylendiammoniumverbindung, $[C_3H_6.N_2H_6]\,2\,AuCl_4.2\,H_2O$.

Kristallisiert in gelben Täfelchen wie die Äthylendiammoniumverbindung. Schwach pleochroitisch. Auslöschung auf $\infty P\infty$ ungefähr 10°.

0.1212 g Subst.: 0.0063 g H_2O, 0.0603 g Au. — 0.1086 g Subst: 0.0054 g H_2O, 0.0540 g Au. — 0.1148 g Subst.: 0.0048 g H_2O, 0.0572 g Au.

$C_3H_{16}N_2Au_2Cl_8O_2$.	Ber.: H_2O 4.56.	Ber.: Au 49.91.
	Gef.: H_2O 5.19, 4.97, 4.38.	Gef.: Au 49.75, 49.72, 49.82.

[1] A. Gutbier, *Chem. Ztg.* **34** (1910), 211.

B. Bromosalze.

Wasserstoffauribromid ist von THOMSEN[1] durch Einwirkung von Brom auf Gold und Lösen des Reaktionsproduktes in Bromwasserstoffsäure erhalten worden.

Vor einiger Zeit beobachteten A. GUTBIER und M. RIESS,[2] dafs die rotbraune Lösung von Iridechlorid beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure eine prachtvolle blaue Farbe annimmt, und die nähere Untersuchung lehrte, dafs auf so einfache Weise Überführung des Chlorids in Bromid stattgefunden hatte. Diese Beobachtung haben dann A. GUTBIER und FR. BAURIEDEL[3] zur Gewinnung von Wasserstoffplatinebromid verwertet, und auch wir konnten jetzt nach diesem einfachen Verfahren Wasserstoffauribromid bereiten.

Zur Darstellung von Wasserstoffauribromidlösung übergiefst man festes, von Salpetersäure freies Chlorid mit höchst konzentrierter Bromwasserstoffsäure und raucht deren Überschufs auf dem Wasserbade ab. Nach etwa sechsmaliger Wiederholung dieser Operation behandelt man das Reaktionsprodukt mit Brom enthaltender Bromwasserstoffsäure in gleicher Weise drei- bis viermal. Schliefslich nimmt man den Rückstand mit mäfsig verdünnter Bromwasserstoffsäure auf.

Eine so dargestellte Lösung, deren Gehalt analytisch festgelegt worden war, diente zu unseren Versuchen.

a) Äthylendiammoniumverbindung, $[C_2H_4.N_2H_6]\,2\,AuBr_4.2\,H_2O$.

Bildet staubfeine, rote bis braunrote, zu Skeletten verwachsene, rhombisch gestaltete Täfelchen. Von der Seite manchmal einseitig ∞P, daher vielleicht monoklin. Im auffallenden Lichte bläulicher Metallglanz. Pleochroitisch; a = dunkelrotbraun, b = braun.

0.1032 g Substanz: 0.0039 g H_2O, 0.0356 g Au.

$C_2H_{14}N_2Au_2Br_8O_2$. Ber.: H_2O 3.18. Ber.: Au 34.84.
Gef.: H_2O 3.77. Gef.: Au 34.50.

---

[1] *Journ. prakt. Chem.* [2] **13** (1876), 337; siehe auch F. W. SCHMIDT, *Chem. Ztg.* **20** (1896), 483.

[2] *Ber.* **42** (1909), 3905.

[3] *Ber.* **42** (1909), 4243.

b) Propylendiammoniumverbindung, $[C_3H_6.N_2H_6]2AuBr_4.H_2O$.

Gleicht in seinen chemischen, physikalischen und kristallographischen Eigenschaften durchaus der vorher beschriebenen Verbindung.

0.0671 g Subst.: 0.0012 g H_2O, 0.0233 g Au. — 0.1920 g Subst.: 0.0669 g Au.

$C_3H_{14}N_2Au_2Br_8O$. Ber.: H_2O 1.59. Ber.: Au 34.97.
Gef.: H_2O 1.78. Gef.: Au 34.72, 34.84.

Erlangen, Chemisches Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. März 1911.

Die Konstitution der Metawolframate und Wolframsäureborate.

Entgegnung an Herrn H. Copaux.[1]

Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren. IV. Mitteilung.[2]

Von Arthur Rosenheim.

Die Bemerkungen des Herrn H. Copaux in seiner jüngsten Abhandlung über die Untersuchung von mir und F. Kohn: „Über die Metawolframsäure“[3] geben mir eine willkommene Veranlassung, einige Gesichtspunkte, die ich in dem Bestreben nicht zu weitschweifig zu schreiben, wie ich jetzt einsehe, nicht deutlich hervorgehoben habe, etwas schärfer zu betonen.

H. Copaux war in einer experimentell ganz ausgezeichneten Arbeit über die „Komplexen Wolframate“,[4] die ich schon früher nach Gebühr gewürdigt habe, zu einer Formulierung der Metawolframate gelangt, deren Berechtigung er vor allem aus mehrfach beobachteten Isomorphien mit Heteropolywolframaten ableitete und er hält demnach unsere Formel für die Metawolframsäure: $H_2\left[WO\begin{matrix}(WO_4)_3\\(H_2O)_3\end{matrix}\right] + aq.$, die lediglich ein vorläufiges Bild der bisher von uns gemachten Beobachtungen geben soll, für unbegründet.

Copaux und wir stimmen darin überein, dafs die Metawolframate Aquoverbindungen sind, die das gebundene Wasser im komplexen Anion enthalten, wir unterscheiden uns aber in der Ansicht über die Menge des gebundenen Wassers; denn während Copaux $^1/_2$ Mol H_2O berechnet auf die einfache Formel $R_2W_4O_{13}$ findet, sind wir der Meinung, dafs mindestens 1 Mol, sehr wahrscheinlich 3 Mol H_2O als „Konstitutionswasser“ gebunden sind.

Copaux hält uns nun entgegen, dafs die von uns gewählte Methode der Konstitutionswasserbestimmung — Erhitzen bei steigender Temperatur, speziell auf 100—120° — eine unzulängliche sei. Ich

[1] *Z. anorg. Chem.* **70**, Heft 3 (1911).

[2] III. Mitteilung: *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 73.

[3] *Z. anorg. Chem.* **69** (1910), 247.

[4] *Ann. chim. phys.* [3] **17**, 477.

teile seine Ansicht insofern und habe dies, wenn auch nicht direkt so doch indirekt in unserer Abhandlung zum Ausdruck gebracht, dafs diese Art der Bestimmung nicht in allen Fällen Aufschlufs über die Bindungsart des Wassers geben kann. Stoffe, deren Existenzgebiete bei niedrigeren Temperaturen liegen, werden bei 100—120°, alles Wasser, sowohl das lose wie das fest gebundene, abgeben und Copaux hat mithin ganz recht, wenn er meint, dafs der Entwässerungsvorgang eines Salzes mehr von der Individualität desselben, als von der angewandten Temperatur abhängt. Immerhin gibt aber sicher eine gleichmäfsige Abflachung in den Entwässerungskurven einer gröfseren Anzahl analoger Salze bei den Temperaturen von 100—120° einen Fingerzeig über den Minimalgehalt des fest gebundenen Wassers dieser Körpergruppe. Da eine Reihe von Metawolframaten nach Bestimmungen von Scheibler, Friedheim und uns bei 100—120° 3 Mol Wasser festhielten und da ferner die sehr schwer löslichen Silber-, Thallium- und Guanidiniumsalze gleichmäfsig mit einem Gehalt von 3 Mol H_2O ausfallen — die unlöslichen Salze enthalten bekanntlich meist kein Kristallwasser, und gerade aus dem Grunde, weil auch wir die „Konstitutionswasserbestimmungen“ allein nicht für entscheidend hielten, haben wir diese Salze untersucht — so halte ich unsere Annahme auch heute noch für vollständig berechtigt, dafs die Metawolframate wahrscheinlich einen Minimalgehalt von $3H_2O$ Konstitutionswasser auf die Formel $H_2W_4O_{13}$ enthalten. Aus diesen Erwägungen heraus konnte und kann ich auch die Tatsache, dafs auch nach meinen eigenen Bestimmungen einige Metawolframate weniger als $3H_2O$ bei 100 bis 120° enthalten, nicht als Beweis gegen diese Annahme gelten lassen.[1] Gestützt werden solche Bestimmungen noch selbstverständlich durch Beobachtungen darüber, bei welchem Wassergehalt eine konstitutive Veränderung des untersuchten Salzes eintritt. Da wir übereinstimmend mit Sobolew feststellen konnten, dafs die freie Metawolframsäure — die wir in sehr reinen Präparaten und nicht wie Copaux

[1] Als Beweis für die Unzuverlässigkeit der Konstitutionswasserbestimmung führt Copaux die von ihm an mehreren Salzen gemachten Beobachtung an, dafs der Grad der Entwässerung ein und desselben Salzhydrats bei derselben Temperatur mit der Geschwindigkeit der Entwässerung wechselte. Diese Beobachtung steht so sehr im Widerspruch mit allen bisher bekannten Tatsachen und Grundanschauungen, nach denen jedes Salzhydrat für eine gegebene Temperatur einen bestimmten Dampfdruck hat, dafs ich eine ausführlichere Veröffentlichung der Untersuchungsmethode und Messungsreihen des Herrn Copaux abwarten mufs, bevor ich auf diesen Punkt eingehe.

voraussetzt „teilweise zersetzt“ erhielten — bei einem Gehalt von 3 Mol H_2O unverändert reagiert, bei einem geringeren Wassergehalt aber unlöslich wird, so kann ich hierin wohl eine weitere Bestätigung unserer Annahme erblicken.

Copaux hat nun selbst die Entwässerung des Bariummetawolframats untersucht und für dieses Salz die Formel $BaW_4O_{13}.9.5\,H_2O$ statt der früheren Angaben $BaW_4O_{13}.9\,H_2O$ aufgestellt. Dieser Mehrgehalt von 0.5 Mol H_2O ist für seine Konstitutionsformel von grofser Bedeutung. Die ältere Formel mit einem Gehalt von $9\,H_2O$ hat Scheibler in seiner klassischen Arbeit über Metawolframate,[1] die in allen Punkten sich durch vorbildliche Zuverlässigkeit auszeichnet, aufgestellt. Er hat dieses Salz auf das allersorgfältigste gereinigt, da er es für Atomgewichtsbestimmungen des Wolframs benutzen wollte, hat dann zu diesem Zwecke fünf vollständige Analysen mit zusammen 14.5 g Substanz ausgeführt und gerade aus den Wasserbestimmungen das Atomgewicht des Wolframs zu 184 berechnet, wie es heute noch in Gebrauch ist. Ganz übereinstimmende Analysenzahlen findet später C. Friedheim bei zwei vollständigen Analysen, aus denen sich unzweifelhaft die Formel mit $9\,H_2O$ ergibt.

	Berechnet für		Gefunden von							
	$BaW_4O_{13}.9\,H_2O$	$BaW_4O_{13}.9.5\,H_2O$	Scheibler				Friedheim			
BaO	12.32	12.25	12.45	12.45	12.47	12.49	12.21	12.30 %		
WO_3	74.65	74.08	74.49	74.49	74.47	74.48	74.57	74.64		
H_2O	13.04	13.67	13.05	13.05	13.05	13.01	13.02	13.09	12.96	

Scheibler und Friedheim finden gleichmäfsig, dafs dieses Salz bei 100—110° $6\,H_2O$ verliert und $3\,H_2O$ bindet. Copaux dagegen hat bisher nur eine Wasserbestimmung veröffentlicht und findet, dafs das Salz bei 110° $1.5\,H_2O$, bei 250° $0.5\,H_2O$ bindet; dies letztere $^1/_2$ Mol soll das Konstitutionswasser sein. Herr Copaux möge verzeihen, wenn ich trotz aller Anerkennung seiner exakten Arbeitsweise hier den Resultaten Scheiblers und Friedheims, die auf gründlichster Untersuchung und Gesamtanalysen beruhen, mehr vertraue. Zur Nachprüfung der Angaben Scheiblers sehe ich mich hier nicht veranlafst.

Die Hauptveranlassung für Copaux, die Metawolframate durch die Formel $6R_2O.3H_2O.24WO_3 + aq$ auszudrücken, die übrigens auch den von Sobolew und uns[2] erhaltenen Resultaten der kryo-

[1] *Journ. prakt. Chem.* [1] **83** (1861), 307.

[2] *Z. anorg. Chem.* **69** (1911), 257.

skopischen Bestimmungen mit Metawolframsäure geradewegs widerspricht, sind die von ihm beobachteten unzweifelhaft hochinteressanten Isomorphien der Metawolframate mit anderen Heteropolysalzen. Um diese Isomorphien in den Formeln zum Ausdruck zu bringen, nimmt er polymere Formeln für die Metawolframate wie für die anderen Salze an und erreicht dadurch, dafs er bei der ersteren $3H_2O$ als Konstitutionswasser bezeichnet, eine Identität des Kristallwassergehaltes der isomorphen Reihe. Dafs im übrigen die erhaltenen Formeln nicht analog sondern nur einander in der Schreibweise ähnlich, dafs z. B. $3H_2O$ — $2SiO_2$ — $1P_2O_5$ — $1B_2O_3$ — einander vertreten sollen, dafs diese molekularen, polymeren Formeln den chemisch-physikalischen Messungen sonst gar nicht entsprechen, ficht ihn nicht weiter an.

Auf die alte Streitfrage, ob Isomorphien dazu berechtigen bei Verbindungen, die nicht vollständig analog sind, Rückschlüsse auf die Konstitution zu machen, will ich hier nicht weiter eingehen; meiner Ansicht nach ist sie schon längst im verneinenden Sinne entschieden. Aber die Formeln, die Copaux für die Heteropolysalze voraussetzt, und nach deren Analogie er die der Metawolframate bildet, sind unrichtig.

Ich konnte jüngst mit J. Pinsker[1] nachweisen, dafs der Hypothese Miolatis entsprechend die Phosphormolybdänsäure siebenbasisch, die Silikomolybdänsäure achtbasisch ist. Ganz analog verhalten sich die entsprechenden Wolframsäureverbindungen und ich bin in der Lage, Copaux aus seinen eigenen Werten weiter unten mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit zu zeigen, dafs die Borwolframsäure ebenfalls im Einklang mit der Miolatischen Hypothese neunbasisch ist. Haben nun, um sich Copauxs dualistischer Schreibweise zu bedienen, die von ihm zitierten Heteropolysäuren und -salze folgende Formeln:

$$5BaO.4H_2O.B_2O_3.24WO_3 + 50H_2O,$$
$$4K_2O.4H_2O.Si_2O_4.24WO_3 + 32H_2O,$$
$$5K_2O.4H_2O.B_2O_3.24WO_3 + 32H_2O,$$
$$8H_2O.Si_2O_4.24WO_3 + 44H_2O,$$
$$7H_2O.P_2O_5.24WO_3 + 44H_2O,$$

so mufs man für die Metawolframate, um nach Copaux Analogie zu erhalten, schreiben:

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 73.

$$6\,BaO.7\,H_2O.24\,WO_3.50\,H_2O,$$
$$6\,K_2O.7\,H_2O.24\,WO_3.32\,H_2O,$$
$$6\,H_2O.7\,H_2O.24\,WO_3.44\,H_2O.$$

Will und kann Herr Copaux in den Metawolframaten nunmehr $7\,H_2O$ als Konstitutionswasser annehmen?

Die Beantwortung dieser Frage möchte ich Herrn Coraux überlassen; doch bin ich der Ansicht, dafs brauchbar nur Formeln sind, die nicht nur einer wenn auch noch so interessanten Tatsache entsprechen, sondern möglichst mit allen bekannten Beobachtungen im Einklange stehen, und das tut die dualistische Formel von Copaux ganz und gar nicht.

Leider hat sich Copaux mit der Abhandlung von Miolati nicht beschäftigt, weil mit der darin aufgestellten Hypothese die von ihm als unrichtig nachgewiesenen Formeln der Borwolframate übereinstimmten. „Können die Gesichtspunkte Miolatis brauchbar sein, wenn sie zu unrichtigen Formeln passen?“[1] Hätte er trotzdem die Mühe nicht gescheut, die lange Abhandlung zu lesen, so hätte er gefunden, dafs nicht nur seine richtigen Formeln der Borwolframate besser zu der Hypothese passen als die älteren unrichtigen, sondern dafs sie eine brauchbare Grundlage gibt um alle Analogien der Polysalze, also auch die Isomorphien, zu erklären.

Auf dieser Grundlage will unsere Formel der Metawolframate, wie ich in den drei früheren Arbeiten angedeutet habe, dieser Frage näher kommen. Ich betrachte die Formel $R_2\left[WO\begin{pmatrix}WO_4\\H_2O\end{pmatrix}_3\right] + aq.$ jedoch wie am Anfang erwähnt nur als eine vorläufige, als Ausdruck unserer bisherigen noch zu ergänzenden Beobachtungen, da sie der Miolatischen Hypothese noch nicht ungezwungen sich anpafst.

Copaux hat mit Hilfe einer sorgfältig ausgearbeiteten Bestimmungsmethode für Borsäure in ausgezeichneter Weise chemisch und kristallographisch die Wolframsäureborate erneut untersucht. Er findet, dafs die älteren Formeln von Klein[2] unrichtig sind und beschreibt zwei Reihen von Verbindungen.

Die erste Reihe, von der er zahlreiche Salze dargestellt hat, leitet sich von einer Säure der Zusammensetzung:

$$5\,H_2O.B_2O_3.24\,WO_3.61\,H_2O$$

[1] *Ann. chim. phys.* [8] **17**, 519.
[2] *Ann. chim. phys.* [5] **28** (1883), 350.

ab. Betrachtet man diese Verbindungen vom Standpunkte der Miolatischen Hypothese, so gehören sie zu den „Grenztypen“ als Derivate eines hypothetischen Borsäuerstoffkomplexes $[BO_6]^{IX}$. Die freie *12*-Wolframsäureborsäure $H_9[B(W_2O_7)_6]$ müfste neunbasisch sein. Die meisten von Copaux dargestellten löslichen kristallisierenden Salze sind aber fünfbasisch; sie wären, wenn die Hypothese richtig ist, sauere Salze der neunbasischen Säure. Wie Miolati angibt und wie ich und Pinsker[1] ausgeführt haben, tritt die wahre Basizität solcher vielbasischen Säuren aus begreiflichen Gründen nur in den schwerlöslichen Salzen zutage. Das einzige derartige Salz, das Copaux dargestellt hat, das Salz des einwertigen Quecksilbers, hat die Formel:

$$Hg_9[B(W_2O_7)_6].12H_2O(12^1/_2?).$$

Hiernach bezweifle ich nicht, dafs wenn Herr Copaux, was sehr dankenswert wäre, andere schwer lösliche Salze etwa das Thallium-, Silber- und Guanidiniumsalz dieser Säure darstellen wollte, wenn er die Neutralisationskurve der Säure und das Leitvermögen der fünfbasischen Salze messen würde, er diese Annahme bestätigt finden wird. Die freie Säure hat nach seinen Analysen meiner Ansicht nach die Formel:

$$H_9[B(W_2O_7)_6].28H_2O$$

und ist damit ein Analogon des Hydrates der *12*-Wolframsäurephosphorsäure

$$H_7[P(W_2O_7)_6].28H_2O,$$

die Copaux $3H_2O.P_2O_5.24WO_3 + 59H_2O$ schreibt.

Eine andere Reihe von Verbindungen leitet Copaux von einer Säure $6H_2O.B_2O_3.28WO_3 + 56H_2O$ ab. Aufser der gut untersuchten freien Säure hat er hier bisher nur oberflächlich nicht ganz reine Präparate eines Kalium- und Bariumsalzes analysiert. Diese Reihe wäre für die Miolatische Hypothese von grofser Bedeutung, weil sie mehr Wolframsäure enthielte, als den „Grenztypen“ zukäme.

Die kritische Betrachtung der Analysen zeigt aber, dafs diese Verbindungen mehr als wahrscheinlich ebenfalls *12*-Wolframsäureborate sind. Die Analyse der freien Säure stimmt nämlich ebensogut wie auf die von Copaux angenommene Formel auf die Formel:

$$H_9[B(W_2O_7)_6].22H_2O.$$

---

[1] *Z. anorg. Chem.* **70** (1911), 73.

	Berechnet für $6H_2O.B_2O_3.28WO_3.56H_2O$	Berechnet für $H_8[B(W_2O_7)_6].22H_2O$	Gefunden von Copaux		
B_2O_3	0.91	1.06	0.92	0.96	0.94 %
WO_3	84.57	84.47	84.27	84.41	84.26
H_2O	14.52	14.47	14.45	14.58	14.53

Bei Annahme der von mir vorgeschlagenen Formel wäre dieses Hydrat der Säure ganz analog dem *22*-Hydrat der *12*-Wolframsäurekieselsäure:

$$H_8[Si(W_2O_7)_6].22H_2O,$$

die Copaux formuliert als: $4H_2O.Si_2O_4.24WO_3 + 48H_2O$.

Das Kalium- und Bariumsalz endlich, die Copaux als Salze dieser letzteren Wolframsäureborsäure betrachtet, sind seinen Analysen nach offenbar identisch mit den von der ersten Säure abgeleiteten entsprechenden Salzen wie folgende Nebeneinanderstellung zeigt.

	Berechnet für $K_5H_4[B(W_2O_7)_6].16H_2O$	Gefunden von Copaux $5K_2O.B_2O_3.24WO_3.36H_2O$	$6K_2O.B_2O_3.28WO_3.42H_2O$
B_2O_3	1.04	1.19	1.08 %
WO_3	82.41	82.57	82.10
K_2O	6.95	6.80	7.0
H_2O	9.60	9.50 9.44 9.57 9.58	9.52

	Berechnet für $Ba_5\{H_4[B(W_2O_7)_6]\}_2.50H_2O$	Gefunden von Copaux $5BaO.B_2O_3.24WO_3.54H_2O$	$6BaO.B_2O_3.28WO_3.58H_2O$
B_2O_3	0.95	1.05	0.85 %
WO_3	75.48	10.53	75.34
BaO	10.39	75.55	11.54
H_2O	13.18	13.15 13.17	12.32

Nach diesen Erwägungen halte ich es für sicher, dafs auch weitere Untersuchungen die Nichtexistenz der *14*-Wolframsäureborate bestätigen werden, und hier in ebenso wie in den anderen Ergebnissen der Untersuchung Copauxs über die Wolframsäureborate erblicke ich einen neuen Beweis für den Wert der Werner-Miolatischen Hypothese, in ihrer Anwendung auf die Heteropolysäuren.

Berlin N, Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, 21. Februar 1911.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1911.

Druckfehlerberichtigung.

S. 254, Z. 6 v. u. lies Tabelle 10, statt Tabelle 11.

Band 70. ***(Schlussheft von Band 70.)*** *Heft 4.*

GENERAL LIBRARY,
UNIV. OF MICH.
JUN 6 1911

Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

J. M. VAN BEMMELEN-Leiden†, W. BILTZ-Clausthal, B. BRAUNER-Prag, H. LE CHATELIER-Paris, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, W. CROOKES-London, C. ENGLER-Karlsruhe, FRANZ FISCHER-Berlin, F. A. GOOCH-New Haven, Conn., F. HABER-Karlsruhe, W. HEMPEL-Dresden, E. HEYN-Charlottenburg, J. H. VAN'T HOFF-Berlin†, K. A. HOFMANN-München, S. M. JÖRGENSEN-Kopenhagen, F. KEHRMANN-Genf, N. S. KURNAKOW-St. Petersburg, K. KRAUT-Hannover, F. W. KÜSTER-Charlottenburg, G. LUNGE-Zürich, J. W. MALLET-Virginia, W. MUTHMANN-München, F. MYLIUS-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass., H. E. ROSCOE-London, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Danzig, K. SEUBERT-Hannover, W. SPRING-Lüttich, T. E. THORPE-London, R. F. WEINLAND-Tübingen, L. WÖHLER-Karlsruhe und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

G. Tammann und **Richard Lorenz**

in Göttingen — in Frankfurt a. M.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

Ausgegeben am 15. Mai 1911. — Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. Abonnementspreis für einen Band M. 12.—. Einzelpreis dieses Heftes M. 4.50.

Inhalt.

(Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigefügt.)

Seite

P. Lebedew, Schmelzversuche an einigen Bisilikaten. Mit 3 Figuren im Text und 2 Tafeln. (1. Januar 1911.) 301

Gregory Paul Baxter, Thorbergur Thorvaldson u. Victor Gobb, Revision des Atomgewichtes von Eisen. 3. Mitteilung. Mit 1 Figur im Text. (10. Februar 1911.) 325

Gregory Paul Baxter und Thorbergur Thorvaldson, Revision des Atomgewichtes von Eisen. 4. Mitteilung. (26. Januar 1911.) . . . 348

N. Baar, Über die Legierungen des Molybdäns mit Nickel, Mangans mit Thallium und des Calciums mit Magnesium, Thallium, Blei, Kupfer und Silber. LXXVI. Mit 7 Figuren im Text und 1 Tafel. (18. Februar 1911.) 352

Roger C. Wells, Empfindlichkeit der kolorimetrischen Bestimmung von Titan. (8. Februar 1911.) 395

F. A. Gooch und C. N. Boynton, Die Trennung und Bestimmung von Barium neben Calcium und Magnesium durch Einwirkung von Acetylchlorid in Aceton auf die gemischten Chloride. (10. Februar 1911.) 400

Béla von Horváth, Studien über das Tellur. I. (15. März 1911.) . . 408

A. Gutbier und C. J. Obermaier, Über Halogenoauriate des Äthylen- und Propylendiammoniums. (12. März 1911.) 414

Arthur Rosenheim, Die Konstitution der Metawolframate und Wolframsäureborate. IV. Mitteilung. (22. Februar 1911.) 418

Titel und Inhaltsverzeichnis für Band 70.

Dieses Heft ist ausgegeben am 15. Mai 1911.

Alle Rechte für alle Teile der Zeitschrift vorbehalten. Die Verlagsbuchhandlung.

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten (bis 25. April 1911).

P. Pfeiffer, Die Pyridinverbindungen der Zinnhalogenide. (4. April 1911.)

Edwin J. Roberts, Über die Abscheidung des Cers durch Kaliumpermanganat. (5. April 1911.)

Karl Jellinek, Berichtigung zu der Arbeit: Über die Herstellung von reinem Hydrosulfit und über das System Hydrosulfit-Wasser. (5. April 1911.)

Karl Jellinek, Einige Beobachtungen zur Rolle des Eisens als Katalysator bei der Ammoniaksynthese unter Druck. (5. April 1911.)

Arthur L. Day u. Robert S. Sosman, Die Schmelzpunkte der Mineralien im Lichte der neuen Untersuchungen über das Gasthermometer. (8. April 1911.)

John Johnston und L. H. Adams, Der Einfluß des Druckes auf die Schmelzpunkte einiger Metalle. (8. April 1911.)

Prof. I. H. L. Vogt, Über Laboradoritnorit mit porphyrischen Laboradoritkrystallen. (8. April 1911.)

Emanuel Glatzel, Über das Kaliumbariumorthosulfarsenat ($KBaAsS_4 + 6H_2O$, $K_3AsS_4 + Ba_3As_2S_8 + 18H_2O$). (10. April 1911.)

Vitalius Chlopin, Über die Entstehung von Oxydationsmitteln in der atmosphärischen Luft bei Einwirkung von ultravioletten Strahlen. (10. April 1911.)

G. I. Petrenko und A. S. Fedorow, Zur Frage über die Verbindungen des Silbers mit Cadmium. (11. April 1911.)

Wilhelm Biltz und E. Marcus, Über Ammoniumcarnallit. (11. April 1911.)

Wilhelm Biltz u. Fritz Caspari, Über Aluminiumsulfid. (11. April 1911.)

Verlag von Leopold Voss in Hamburg.

Rudolf Arendt

Technik der anorganischen Experimentalchemie

Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente

Vierte, umgearbeitete und wesentlich vermehrte Auflage

von

Dr. L. Doermer

Oberlehrer an der Oberrealschule vor dem Holstentore in Hamburg.

Mit 1075 Abbildungen im Text.

Preis: M. 24.—, geb. M. 26.—

Über die Entwickelung der exakten Naturwissenschaften im 19. Jahrhundert. Von J. H. van't Hoff. ℳ —.80.

Über die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie. Von J. H. van't Hoff. ℳ —.60.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

W. Herz, Zur Kenntnis des Gleichgewichtes $CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons CaCO_3 + Na_2SO_4$. (18. April 1911.)

W. Herz und Alfred Bulla, Die Perjodide und Perbromide der Erdalkalimetalle. (13. April 1911.)

E. Ebler und R. L. Krause, Über das Zinkperoxyd (Zinkperoxydat) $ZnO_2 \cdot {}^1/_2 H_2O$ und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Peroxyden. (15. April 1911.)

W. Izbekow und W. Plotnikow, Das elektrolytische Leitvermögen von Lösungen mit Aluminiumbromid als Lösungsmittel. (15. April 1911.)

F. A. Gooch und S. B. Kuzirian, Die Anwendung von Natrium-Wolframat bei der Bestimmung von Kohlensäure in Karbonaten und Stickstoff-Pentoxyd in Nitraten auf feuerflüssigem Wege. (19. April 1911.)

W. D. Treadwell, Über die Titration von Cyankalium neben Ferrocyankalium. (22. April 1911.)

A. Smits u. S. Postma, Über die Verbindungen von Ammoniak und Wasser. I. Mitteilung. (25. April 1911.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge des Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen. Originalarbeiten sind unter der Adresse:

Professor Dr. Richard Lorenz,
Frankfurt a. M., Physikalischer Verein,

einzusenden. Die Arbeiten sind in möglichst gedrängter Kürze abzufassen. Die Manuskriptblätter sind nur auf einer Seite zu beschreiben.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,

zu senden.

Übersetzungen. Die Übersetzung von Arbeiten, welche in englischer, französischer, italienischer und russischer Sprache einlaufen, wird von der Redaktion besorgt.

Korrekturen. Die Herren Autoren erhalten von ihren Arbeiten Korrekturabzüge. Es wird ersucht, diese nach Durchsicht umgehend an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1

zurückzusenden. Die Korrektur von Abhandlungen, welche von außereuropäischen Ländern einlaufen, wird, sofern nicht ein gegenteiliger Wunsch ausdrücklich auf dem Manuskript vermerkt ist, in der Redaktion gelesen, um das Erscheinen der Arbeiten nicht zu verzögern.

Drucklegung. Die Drucklegung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes und ebenso erscheinen die Arbeiten in den Heften in dieser Reihenfolge, sofern nicht ein größerer Umfang, die Herstellung der Abbildungen oder Übersetzungen, sowie endlich die nicht umgehend erfolgte Rücksendung der Korrekturen Ausnahmen bedingen.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge umsonst geliefert.